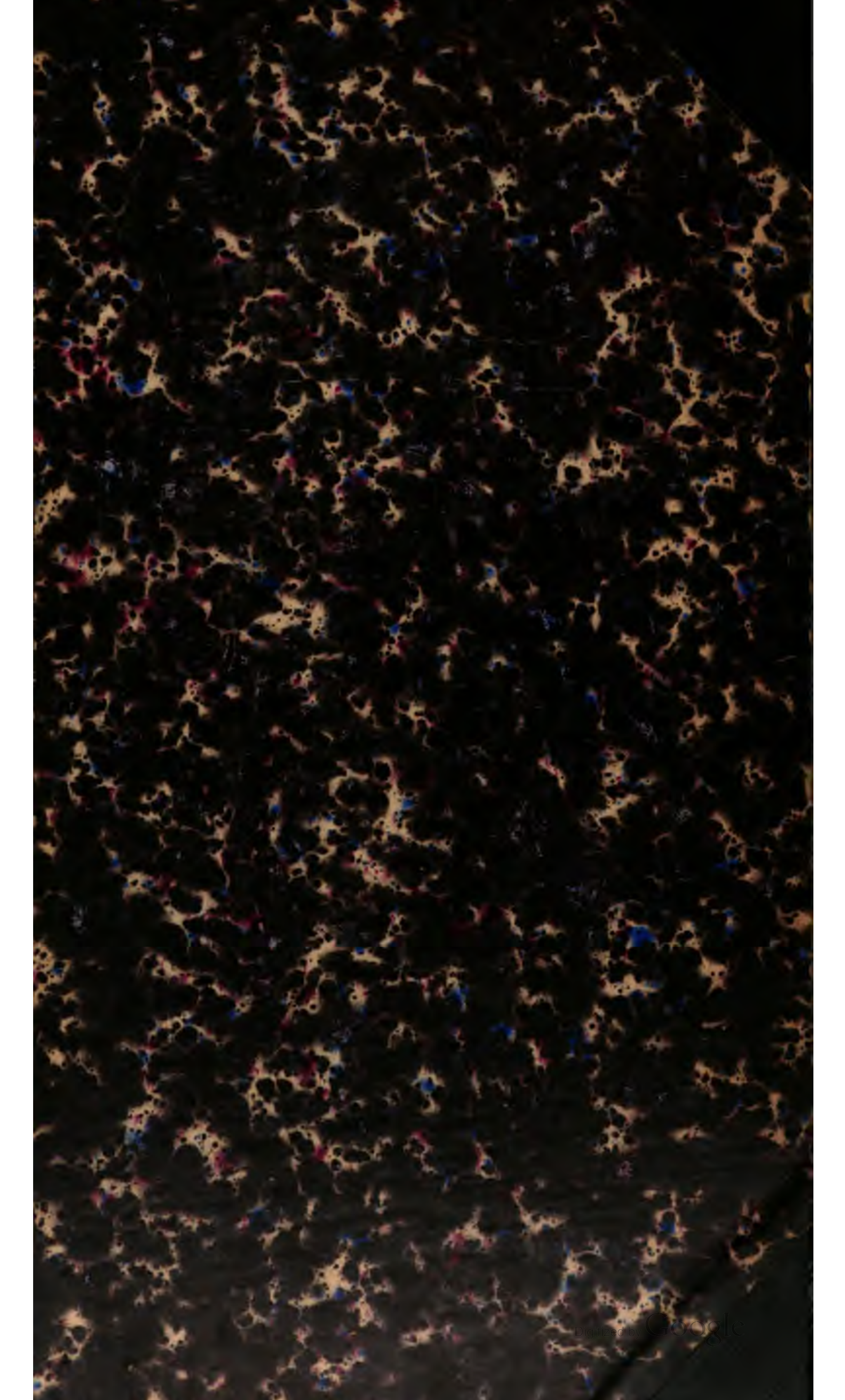


SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTERSTER BAND.

WIEN, 1892.
AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CI. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1892. — HEFT I BIS X.

(MIT 18 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1892.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

I. SITZUNG VOM 7. JÄNNER 1892.

Der Vorsitzende gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 7. Jänner d. J. erfolgte Ableben ihres wirklichen Mitgliedes, des Herrn Hofrathes und emerit. Universitäts-Professors Dr. Ernst Ritter v. Brücke in Wien, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt eine Arbeit von Dr. C. Schierholz in Wien vor, betitelt: »Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor«.

Herr Alfred Justus R. v. Dutczyński in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität unter der Aufschrift: »Die Resultirende, Grundriss eines neuen philosophischen und biologischen Systems und neuer physiologischer Anschauungen«.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer gibt eine Übersicht der bis jetzt aus Afrika bekannt gewordenen Oestriden (25) und beschreibt die Larven von zwei neuen Gattungen (*Dermatoestrus strepsicerontis* aus dem Kudu und *Strobiloestrus antilopinus* aus dem Klippspringer), welche Herr Dr. Holub freundlichst dem kaiserlichen Museum überlassen hat.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Risley, H. H., The tribes and Castes of Bengal. Anthropometric Data. Vol. I and II. Calcutta, 1891; 8°.

Zur Trennung von Jod, Brom und Chlor

von

Dr. C. Schierholz.

(Mit 5 Textfiguren.)

Obwohl zur quantitativen Trennung von Jod, Brom und Chlor schon manche, theils sehr beachtenswerthe Vorschläge gemacht wurden, so lassen dieselben doch mehr oder weniger im Stich, wenn es sich, wie in den meisten Fällen, darum handelt, bei Gegenwart von viel Chlor sehr kleine Mengen von Brom und Jod scharf zu bestimmen.

Für diesen Zweck glaubt Verfasser eine Methode empfehlen zu dürfen, welcher die Unlöslichkeit von Jodsilber in mässig concentrirten Chlornatriumlösungen und die Trennbarkeit des Broms vom Chlor durch Destillation mit Lösungen von Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat zu Grunde liegt.

Letzteres wurde zu dieser Trennung zuerst von J. White[1] vorgeschlagen, jedoch nach einer Methode, welche vom Verfasser mehrfach umgeändert wurde.

Für diejenigen Fälle, in welchen Jod, Brom und Chlor in je relativ grösserer Menge zugegen sind, kann auch folgende indirecte Methode empfohlen sein, welche nur zwei Wägungen erfordert.

I. Indirecte Methode.

Eine solche wurde zuerst von F. Field[2] vorgeschlagen und bestand darin, dass drei gleiche Raumtheile der zu prüfenden

---

[1] J. White, Chem. News, 57, 233.

[2] F. Field, Quart. Journ. of Chem. Soc., 10, Nr. 39; Journal für prakt. Chemie, 73.

Lösung mit Silbernitrat ausgefällt wurden und das Chlorsilber einer dieser Fällungen durch Digeriren mit Bromkaliumlösung in Bromsilber, und eine andere Fällung ebenso mit Jodkaliumlösung in Jodsilber umgesetzt werden sollten. Jedoch leidet diese Methode nach M. Siewert[1] an dem Übelstand, dass die Umsetzung von Chlor- in Bromsilber nicht vollständig stattfinden soll. Es gelingt dies übrigens sehr leicht, wenn man den chlorsilberhaltigen Niederschlag, selbst wenn derselbe aus reinem Chlorsilber besteht, mit concentrirter Bromalkalilösung einige Minuten siedet und dann stark verdünnt.

Es ist daher eine indirecte Bestimmung der drei Haloide, wenn keines derselben in zu geringer Menge vorhanden ist, ganz gut, und zwar mit nur zwei Wägungen, auf folgende Weise möglich.

Zwei gleiche Raumtheile der zu prüfenden neutralen Lösung werden abgemessen und der eine mit am besten $^1/_{20}$ Normalsilberlösung in bekannter Weise titrirt, bis ein Tropfen eine bleibende Röthung hervorruft. Da aber der Niederschlag später möglichst genau zu wiegen ist, so ist es nothwendig, die kleine mit ausgeschiedene Menge chromsauren Silbers durch einen Tropfen verdünnte Salzsäure in Chlorsilber umzusetzen, wofür später von dem gefundenen Chlor 0·1—0·2 *mg* abzurechnen sind. Der Niederschlag enthält alles Chlor, Brom und Jod und wird gewogen *(a)*.

Der zweite Raumtheil kann nunmehr Anfangs zu einer bequemen Vorprobe dienen, um zu entscheiden, ob überhaupt Brom und Jod genügend zu einer indirecten Bestimmung vorhanden sind.

Zu diesem Zweck setzt man zuerst nur den ungefähr zehnten Theil so viel Silberlösung zu, als vorher angewendet wurde, rührt um bis der Niederschlag zusammenballt und nimmt dessen Färbung in Augenschein. Ist dieselbe bedeutend schwächer als von frischgefälltem Bromsilber, so würde ein weiterer Silberzusatz zu der abgegossenen Lösung eine rein weisse Fällung von Chlorsilber hervorrufen und sich überhaupt die indirecte Methode wegen zu geringen Gehaltes an Brom

[1] M. Siewert, Zeitschrift für analyt. Chemie, 7, 469.



und Jod nicht mehr empfehlen. Ist der Niederschlag aber ähnlich gefärbt als Bromsilber, so ist mindestens der zehnte Theil an Äquivalenten von Brom und Jod zu Chloräquivalenten vorhanden oder auch mehr, daher genügend zur Ausführung der Methode.

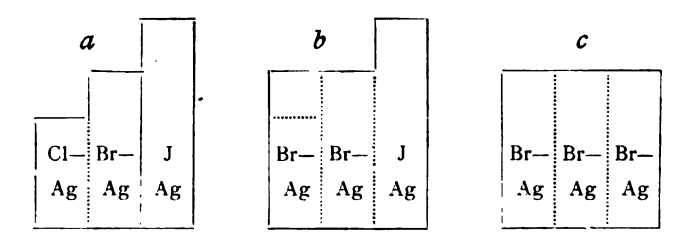
Hierzu sind nunmehr einige Gramm jodfreien Bromkalis zuzusetzen und, nachdem diese durch Erwärmen gelöst sind, noch so viel Silberlösung, dass im Ganzen nun möglichst genau ebenso viel sich darin vorfindet als in dem ersten Raumtheil.

Hierauf wird die Lösung kurze Zeit zum Sieden erhitzt, dabei zweckmässig etwas concentrirt, wodurch etwa mitgefälltes Chlorsilber theils gelöst, theils in Bromsilber umgewandelt wird. Durch Verdünnen mit kaltem Wasser auf zum Beispiel 300 *cm*³, wenn 3 *g* Bromkali zugesetzt waren, gelangt nun auch das gelöste Silber als Bromsilber völlig zur Ausscheidung.

Der Niederschlag welcher bald filtrirt werden kann, enthält alles Jod und Silber und im Übrigen nur Brom. Er wird gleichfalls gewogen *(b)*.

Wird nun die allem Silber einer Fällung entsprechende Menge Bromsilber gleich *c* gesetzt, so lässt sich aus $(b-c).5\cdot006$ das Jodsilber und aus $(b-a).3\cdot223$ das Chlorsilber berechnen, und beide von *a* abgezogen ergeben als Rest das Bromsilber.

Das Verhältniss der Werthe *a*, *b* und *c* zu einander lässt sich in folgender Weise schematisch skizziren.



Das Wesentliche der Methode besteht also darin, dass mit nur zwei Wägungen alle drei Haloide bestimmt werden können, und wurden so beispielsweise aus drei Lösungen folgende Werthe erhalten.

		Enthaltend	Gefunden
Lösung 1.	ClNa	163·4 *mg* = Cl 99 *mg*	99·3 *mg*
	BrKa	39·1 *mg* = Br 26·3 *mg*	25·3 *mg*
	JKa	8·1 *mg* = J 6·2 *mg*	6·7 *mg*
Lösung 2.	ClNa	40·9 *mg* = Cl 24·75 *mg*	24·6 *mg*
	BrKa	39·1 *mg* = Br 26·3 *mg*	26·7 *mg*
	JKa	40·7 *mg* = J 31·1 *mg*	31·4 *mg*
Lösung 3.	ClNa	8·2 *mg* = Cl 4·9 *mg*	4·5 *mg*
	BrKa	39·1 *mg* = Br 26·3 *mg*	27·3 *mg*
	JKa	162·9 *mg* = J 124·5 *mg*	124·5 *mg*

Bei der Einfachheit der Methode sind die Resultate befriedigend, nur fallen dieselben für kleine Mengen eines der Haloide relativ ungünstiger aus, was aber mehr von den unvermeidlichen Fehlerquellen, als von einer Mangelhaftigkeit der Methode herzurühren scheint. Denn würde das Chlor nicht vollständig durch Brom ersetzt, so müssten die Werthe *b* zu niedrig ausgefallen, daher zu wenig Chlor und Jod und zu viel Brom gefunden worden sein, was in den angeführten Beispielen so gut wie nicht eingetreten ist.

Es wurde auch versucht, 286 *mg* frischgefälltes Chlorsilber (enthaltend 70·8 *mg* Chlor) durch Kochen mit 10 *g* Bromkalium und 20 cm^3 Wasser und darauffolgendes Verdünnen auf 800 cm^3 in Bromsilber umzuwandeln. Bromsilber wurden 375·3 *mg* erhalten, so dass die Umsetzung eine vollständige war. Es ist dazu nur nöthig, eine hinreichende Menge Bromkalium anzuwenden und hinreichend zu verdünnen.

Im Übrigen ist bei der Ausführung der Methode darauf zu achten, dass die Silberlösungen möglichst gleich abgemessen und die nicht etwa bei 100° getrockneten, sondern im Porzellantiegel geschmolzenen Niederschläge möglichst genau zu wiegen sind. Auch ist zu beachten, dass das im Filter noch haftende Brom- und Chlorsilber, nachdem der Niederschlag in einen geräumigen Porzellantiegel gespritzt wurde, durch concentrirtes Ammon und Erwärmen in Lösung zu bringen und in den Tiegel zu waschen und auch die Asche des Filters, welche noch Jodsilber enthalten kann, hinzuzufügen ist.

Die Niederschläge sind während des Filtrirens nicht unnöthig dem Tageslicht auszusetzen, wiewohl erwähnt sein mag, dass Brom- und Chlorsilber durch Gegenwart kleiner Mengen Jodsilber gegen die reducirende Wirkung des Lichtes auffallend geschützt sind.

Bei Ausarbeitung der eben beschriebenen indirecten Methode entstand die Frage, wie weit die Löslichkeit von Brom- und Chlorsilber in Lösungen von Brom-, respective Chloralkalien reicht. Es wurden zu diesem Zwecke Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, welche als Grundlage der später beschriebenen directen Trennungsmethode vorher besprochen werden mögen.

II. Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen der Alkalihaloide.

a) Chlorsilber.

Da nur relativ kleine Mengen von Chlorsilber in selbst concentrirten Chloralkalilösungen löslich sind, so ist es gleich, ob die Löslichkeitsbestimmung durch Zusatz einer Silbernitratlösung oder von frisch gefälltem Chlorsilber ausgeführt wird. Die auf beiden Wegen erhaltenen Löslichkeitscurven decken sich.

Zur Bestimmung wurden selbstverständlich brom- und jodfreie Chloralkalien genommen.

Die Löslichkeit von Chlorsilber in Chloralkalilösungen ist in erster Linie von der Concentration der letzteren und ferner auch von der Temperatur sehr abhängig.

1. Einfluss der Concentration.

Die Curven beziehen sich Anfangs auf bei 15° gesättigte Lösungen, und zwar:

	Wasser	Chlorsilber	Spec. Gewicht	100 cm^3 enthalten
Curve *b* auf 100 *g* Chlornatrium	+280 cm^3, gelöst	485 *mg*	1·207	0·127% Chlorsilber
Curve *a* auf 100 *g* Chlorkalium	+300 cm^3, »	334 *mg*	1·179	0·084% »
Curve *c* auf 100 *g* Chlorammonium	+280 cm^3, »	1051 *mg*	1·080	0·276% »

Der Grad der Verdünnung ist in dem Schema durch die Anzahl Cubikcentimeter Wasser angegeben, in welchen 100 *g* des Chloralkali gelöst sind.

Zu bemerken ist, dass auf gleiche Gewichtsmengen bezogen, Chlorkalium am wenigsten, Chlornatrium etwas mehr und Chlorammonium reichlicher, etwa die doppelte Menge Chlorsilber löst.

Ferner ist auffallend, wie die Löslichkeitscurven von Chlorsilber in Lösungen der Chloralkalien mit zunehmender Verdünnung der Letzteren Anfangs sehr steil fallen, später etwas

Löslichkeitscurven von Chlorsilber bei 15° in Chlornatrium-, Chlorkalium- und Chlorammoniumlösung von verschiedener Concentration.

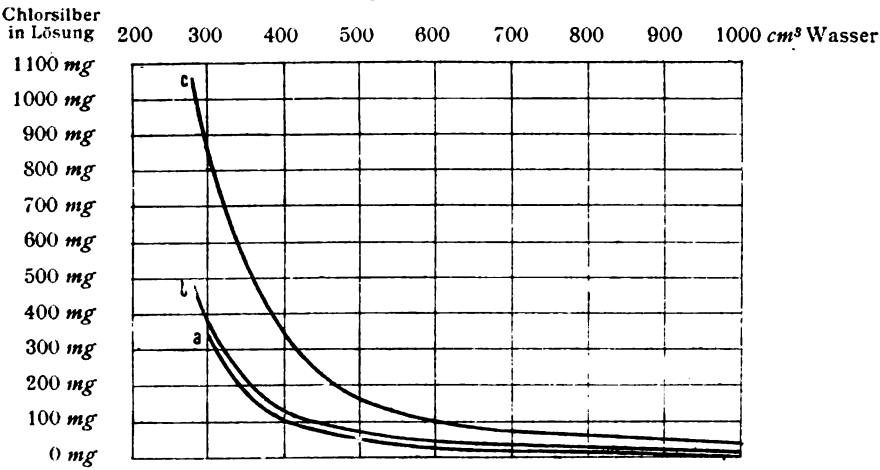


Fig. 1.

gleichmässiger abnehmen, doch so, dass für Chlorkalium- und Chlornatriumlösung bei einer Verdünnung von ungefähr 1 zu 10 und für Chlorammoniumlösung bei 1 zu etwa 20 die Silberlöslichkeit gleich Null oder wenigstens ganz minimal wird.

Man kann daher durch eine dementsprechende Verdünnung einer solchen Lösung alles gelöste Chlorsilber ausscheiden.

Auf gleiche Äquivalente umgerechnet lösen in concentrirter Lösung:

127·4 *g* Chlorkalium	= 426 *mg*	Chlorsilber
100·0 *g* Chlornatrium	= 485 *mg*	»
91·4 *g* Chlorammonium	= 964 *mg*	»

Auch den Äquivalenten nach wirkt Chlorkalium am wenigsten, Chlorammonium am meisten lösend auf Chlorsilber, was insofern leicht erklärt werden kann, als Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff zusammengesetzt ist, welche beide für sich allein schon Chlorsilber lösen, das erstere sehr reichlich, Chlorwasserstoff aber in geringerem Grade und zwar: 97·5 *g* Salzsäure von 1·185 sp. G. (36·4 *g* Cl H) = 146 *mg* Chlorsilber.

2. Einfluss der Temperatur.

Die Löslichkeit von Chlorsilber in sowohl concentrirten, wie verdünnteren Chloralkalilösungen wächst auffallend mit zunehmender Temperatur, besonders in der Nähe der Siedepunkte.

Zu den nachfolgenden Bestimmungen wurde frischgefälltes Chlorsilber in Lösung gebracht, doch zeigte sich bei einem Versuch, dass durch directen Zusatz von Silbernitrat der gleiche Werth erhalten wurde.

So lösen:

a) 100 *g* Chlornatrium und 280 cm^3 Wasser (concentrirte Lösung) 485 *mg* Chlorsilber bei 15° und 2170 *mg* bei 109° (Siedepunkt);

b) 100 *g* Chlorammonium und 280 cm^3 Wasser (concentrirte Lösung) 1050 *mg* Chlorsilber bei 15° und 4000 *mg* bei 110° (Siedepunkt).

c) 100 *g* Chlornatrium und 620 cm^3 Wasser (14$^0/_0$ ige Lösung) 52 *mg* Chlorsilber bei 15° und 774 *mg* bei 104° (Siedepunkt).

Diesen drei Chloralkalilösungen entsprechen die nachfolgenden, mit denselben Buchstaben bezeichneten Curven.

Die Curven *a* und *b* beziehen sich auf die Löslichkeit von Chlorsilber in bei 15° gesättigten Lösungen von 100 *g* Chlornatrium (*a*) und Chlorammonium (*b*) und schliessen mit den Siedepunkten 109° für die Chlornatriumlösung und 110° für die Chlorammoniumlösung ab. Eine kochend gesättigte Chlornatriumlösung siedet bei 110° und löst um wenig mehr Chlorsilber, hingegen siedet eine kochend gesättigte Chlorammonium-

lösung bei 115° und vermag dann reichlich doppelt so viel Chlorsilber zu lösen, als eine bei 15° gesättigte und siedende.

Die Curve *c* stellt die Löslichkeit von Chlorsilber in einer verdünnteren, 14$^0/_0$ igen Lösung von 500*g*, also der fünffachen Menge Chlornatrium dar und verläuft, was für andere Verdünnungen auch gilt, mit zunehmender Temperatur relativ steiler als Curve *a* für concentrirte Lösung, welche beim Siede-

Löslichkeitscurven von Chlorsilber in Chloralkalilösungen bei verschiedener Temperatur.

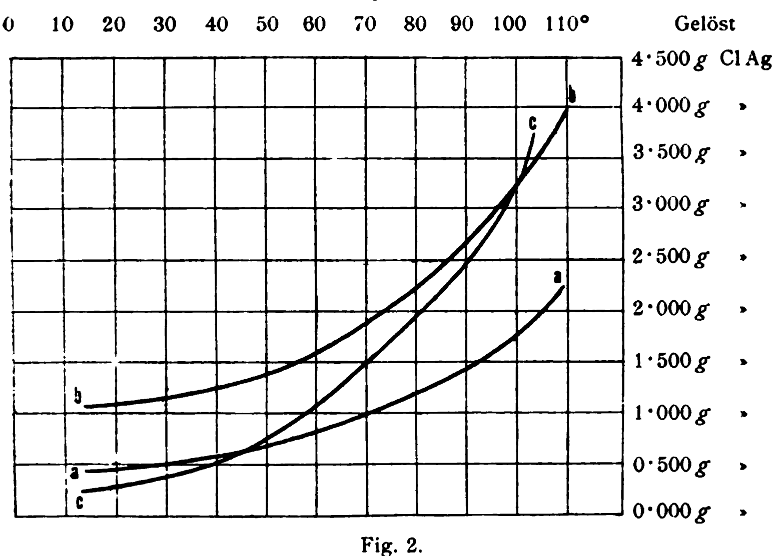


Fig. 2.

punkt auch nur etwa fünfmal, während die 14$^0/_0$ige Lösung fünfzehnmal so viel Chlorsilber löst als je bei gewöhnlicher Temperatur.

Bestimmungen über die Löslichkeit von Chlorsilber in Lösungen verschiedener Chlorsalze wurden von H. Hahn[1] ausgeführt. Er fand, dass 28·45 Chlorammonium in bei 24°5 concentrirter Lösung bei 30°6 0·3397 Chlorsilber lösen, demnach berechnet sich auf 100*g* Chlorammonium 1197 *mg* gelöstes Chlorsilber, während dieser Werth aus Curve *b* bei 30°6 ermittelt ungefähr 1170 *mg* Chlorsilber darstellt. Da Hahn eine bei 24°5 gesättigte Chlorammoniumlösung nahm, während die

[1] Chemik. Kal. R. Biedermann, 1889.

Curve *b* sich auf eine bei 15° gesättigte bezieht, welche natürlich auch bei 30°6 etwas weniger löst, so dürften die Werthe stimmen.

Für Chlornatrium gibt er jedoch 0·1053 Chlorsilber an, welche durch 25·96 Chlornatrium in bei 19°6 gesättigter Lösung gleichfalls bei 19°6 gelöst werden, also auf 100*g* Chlornatrium 406*mg* Chlorsilber, während nach Curve *a* bei 19°6 485 bis 490*mg* Chlorsilber gelöst sind, also erheblich mehr.

Jedoch bieten sich in diesem Falle der Bestimmung gewisse Schwierigkeiten, da eine concentrirte Chlornatriumlösung bei verschiedenen Temperaturen in Bezug auf Chlornatriumgehalt keine grossen Unterschiede aufweist, beim Erwärmen daher relativ bald Chlornatrium ausscheidet, welches wieder schwierig in Lösung zu bringen ist und höchstwahrscheinlich auch gelöstes Chlorsilber krystallinisch mit niederreisst. Dieses ist sicher dann der Fall, wenn eine concentrirte, mit Chlorsilber gesättigte Chlornatriumlösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es scheiden sich durchsichtige Chlornatriumkrystalle ab, welche aber zum zwanzigsten Theil aus Chlorsilber bestehen, während in der Lösung auf 200 Theile Chlornatrium nur 1 Theil Chlorsilber sich befand. In demselben Masse verringert sich der Chlorsilbergehalt der Lösung bis auf 1:450 ClNa.

Chlorsilber ist demnach i s o m o r p h mit Chlornatrium.

Wenn man daher eine heiss mit Chlorsilber gesättigte Chlornatriumlösung erkalten und längere Zeit stehen und verdunsten lässt, erscheint sie nicht mehr mit Chlorsilber gesättigt.

Auf kaltem Wege gelingt eine Sättigung auch nicht. In Curve *a* wurde der Sättigungsgrad in der Art bestimmt, dass eine gewogene Menge der bei 15° gesättigten Chlornatriumlösung mit so siel frischgefälltem Chlorsilber versetzt wurde, als sich nach längeren Erwärmen, unter Ersatz des verdunsteten Wassers bequem in Lösung bringen liess. Nach vollständigem Erkalten wurde das Gewicht wieder genau hergestellt und wiederholt Silbernitratlösung zugesetzt, bis schliesslich nach jedesmaliger Concentration die Lösung bei 15° und dem corrigirten Gewicht damit gesättigt war.

Wie schon erwähnt, krystallisirt aus einer solchen Lösung das Chlorsilber mit Chlornatrium in stärkerem Verhältniss aus als es gelöst war. Dies gelingt aber nicht mit einer silberhaltigen Chlorammoniumlösung, welche beim langsamen Verdunsten silberfreie Krystallschuppen von Chlorammonium ausscheidet und ausserdem das Chlorsilber, wie es scheint, pulverförmig absetzt. Auch aus mit Silber gesättigten concentrirten Chlorkalium- und Bromkaliumlösungen gelangt beim freien Verdunsten silberfreies Chlorkalium oder Bromkalium zur Krystallisation, während Chlorsilber amorph abgeschieden wird.

b) **Bromsilber.**

Hier wurde die Löslichkeitsbestimmung nur in Lösungen von Chlornatrium oder Bromkalium oder Gemischen von beiden ausgeführt.

1. Chlornatrium.

100 *g* lösen in concentrirter Lösung bei 15° 474 *mg* Bromsilber (274 *mg* Silber).

100 *g* lösen in 21%iger Lösung bei 15° 188 *mg* Bromsilber (122 *mg* Silber).

Diese Bestimmungen wurden nicht in der Art ausgeführt, dass gefälltes Bromsilber mit Chlornatriumlösung behandelt wird. Dies würde je nach der Menge des Bromsilbers zu verschiedenen Zahlen führen und würde auch der ungelöst bleibende Rückstand zum Theil in Chlorsilber überführt, wie M. Siewert[1] bekannt gibt.

Die Ausführung dieser Bestimmungen ist unter 3) genau angegeben.

2. Bromkalium.

100 *g* Bromkalium in concentrirter Lösung bei 15° lösen 3019 *mg* Bromsilber (1730 *mg* Silber), also 6·4 mal so viel als eine gleiche Gewichtsmenge Chlornatrium und 13 mal so viel als äquivalent viel Chlornatrium. Bromkalium zeigt daher ein bedeutend höheres Löslichkeitsvermögen für Bromsilber oder Silber im Allgemeinen, da z. B. Chlorsilber in Bromsilber umgewandelt würde, als Chlornatrium.

---

[1] M. Siewert, Zeitschrift für analytische Chemie, 7, 469.

3. Chlornatrium und Bromkalium.

Denkt man sich in einer Chlornatriumlösung das Chlornatrium nach und nach durch äquivalent viel Bromkalium ersetzt, so geht Anfangs ganz im Widerspruch zu dem oben angeführten hohen Löslichkeitsvermögen des letzteren für Silber die Silberlöslichkeit zurück, nimmt aber später wieder

Löslichkeitscurven von Silbernitrat in gemischten Lösungen von Chlornatrium und Bromkalium.

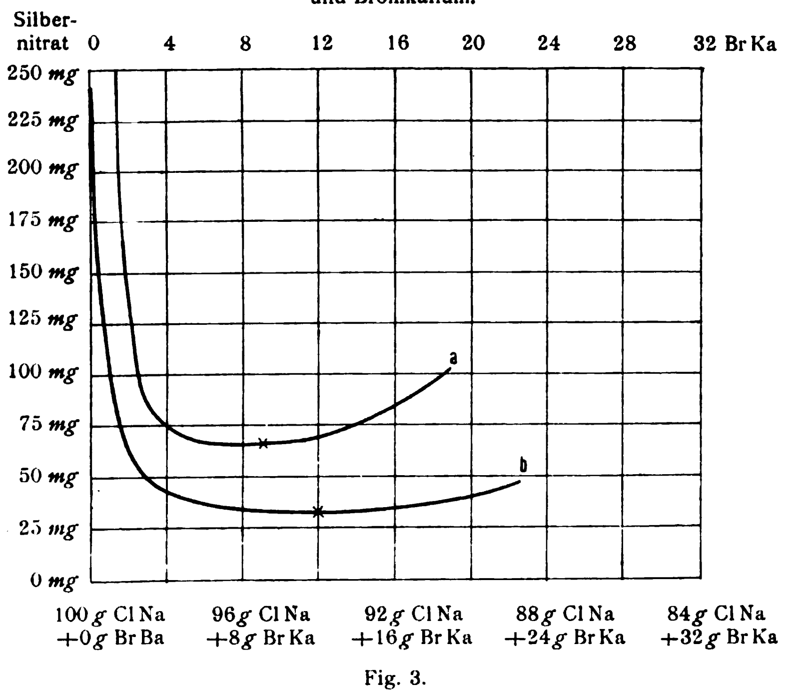


Fig. 3.

zu, wie die folgenden Curven zeigen, von welchen *a* sich auf eine bei 15° concentrirte und *b* auf eine $21^0/_0$ige Chlornatriumlösung bezieht, in welchen nach und nach das Chlornatrium durch äquivalent viel Bromkalium ersetzt wurde, wie in dem Schema angegeben ist. Das in Lösung gebrachte Silber wurde als Nitrat zugesetzt und ist auch als solches in Milligrammen angeführt, da man nicht wissen kann, wie viel davon als Chlorsilber oder Bromsilber gelöst ist.

Wie die Curven zeigen ist also bei einem bestimmten Verhältnisse der gelösten Chlor- und Bromsalze zu einander ein Minimum der Silberlöslichkeit vorhanden, welches für eine concentrirte Lösung (Curve *a*) bei 95 *g* Chlornatrium zu 10 *g* Bromkalium eintritt und für diese Mengen 67 *mg* Silbernitrat beträgt. 10 *g* Bromkalium allein lösen 302 *mg* Bromsilber oder 275 *mg* Nitrat und 95 *g* Chlornatrium allein lösen 460 *mg* Bromsilber oder 547 *mg* Nitrat. Bei Verdünnungen erscheint der Minimalwerth bei etwas höherem Bromgehalt und beträgt zum Beispiel bei einer Anfangs 21 % igen Chlornatriumlösung, wie Curve *b*, 37 *mg* Silbernitrat.

Es sind dies auffallend niedere Beträge, verglichen mit denen, welche einerseits durch reine Chlornatriumlösung, wie auch anderseits durch reine Bromkaliumlösung gelöst werden, und die Thatsache, dass Gemische von beiden Lösungen weniger silberlösend sind, ist wohl am besten so zu erklären, dass sich das in bromalkaliarmen Lösungen gelöste Silber, selbst Bromsilber, grösstentheils als Chlorsilber darin vorfindet. Wird nun der Bromgehalt auf Kosten des Chlorgehaltes vermehrt, so wird die Gleichgewichtslage der gelösten Substanzen gestört zu Gunsten einer Bildung und anfänglichen Ausscheidung von Bromsilber, bis bei fortgesetztem Ersatz des Chlors durch Brom, das neugebildete Bromsilber nicht mehr ausgeschieden, sondern in Lösung gehalten wird.

Es lässt sich also sagen, dass man zu 100 *g* Chlornatrium in concentrirter Lösung, auch wenn ein Theil des Chlornatriums durch Bromkalium ersetzt ist, 68 *mg* und in 21 % iger Lösung 37 *mg* Silbernitrat setzen kann, ohne besorgen zu müssen, dass nach dem Erwärmen und Wiedererkalten Chlor- oder Bromsilber ausgeschieden wird, ganz gleich, wie viel Chlor durch Brom ersetzt ist.

Wenn man zum Beispiel in der Curve *b* den Punkt aufsucht, bei welchem das gelöste Bromkalium genau dem gelösten Silbernitrat entspricht, so gelangt man zu dem wirklichen Löslichkeitscoëfficienten von Bromsilber in einer Chlornatriumlösung entsprechender Concentration. Dieser Werth wurde in diesem Falle zu 188 *mg* ermittelt und seine Richtigkeit durch den praktischen Versuch bestätigt, indem so viel frischgefälltes

Bromsilber durch Erhitzen und Concentriren einer 21%igen Lösung von 100*g* Chlornatrium in Lösung gebracht und die Lösung nach dem Erkalten allmälig mit Wasser bis zu einer geringen bleibenden Trübung versetzt und sodann gewogen wurde, wobei sich zeigte, dass das ursprüngliche Gewicht wieder erreicht war. Die Lösung war daher mit Bromsilber gesättigt.

Diese Lösung wurde nun mit etwas concentrirter Bromkaliumlösung, welche für sich allein sehr silberlösend ist, versetzt, und es entstand Trübung und Ausscheidung von Bromsilber, wodurch die vorhergehende Ansicht, dass sich Bromsilber in Chlornatriumlösung grösstentheils als Chlorsilber löst, wesentlich gestützt wird. Denn wäre das Silber als Bromsilber in Lösung gewesen, so ist nicht zu erklären, dass es durch Bromkalizusatz ausgeschieden würde. Die Ausscheidung erfolgt nur, weil sich Bromsilber neu bildet.

Erwähnt mag sein, dass man die Löslichkeit von Bromsilber in reiner Chlornatriumlösung auch durch abwechselnde kleine Zusätze gleichwerthiger Silbernitrat- und Bromsalzlösungen und wiederholtes Concentriren bestimmen kann, und wurde in dieser Weise die Löslichkeit von Bromsilber, wie sie sub 1 angegeben ist, bestimmt.

Im Allgemeinen macht sich der Einfluss der Temperatur und der Concentrationsgrad der Chloralkalilösungen bei Bromsilber auf die Löslichkeit in ähnlicher Weise geltend als wie bei Chlorsilber.

c) Jodsilber.

1. In reinen Chloralkalilösungen.

Im Gegensatz zu Brom- und Chlorsilber ist Jodsilber in concentrirten Chloralkalilösungen nur in sehr geringem Masse löslich. So lösen bei gewöhnlicher Temperatur:

100*g* Chlornatrium $= 0 \cdot 95$ *mg* Jodsilber
100*g* Chlorammonium $= 2 \cdot 9$ *mg* »

Bei den Siedepunkten dieser Lösungen geht jedoch zwanzig- bis dreissigmal mehr Jodsilber in Lösung, gelangt aber dann

nach völligem Erkalten so weit zur Ausscheidung, dass weniger gelöst bleibt als den obigen Werthen entspricht, die durch Auflösung von nur kleinen Mengen bestimmt wurden.

Als Beispiel mögen die zwei folgenden Bestimmungen dienen, bei welchen durch einen hinreichenden Zusatz von Silbernitrat alles Jod ausgefällt werden sollte.

	Jodsilber	
	ausgeschieden	gelöst
100 *g* Chlorammonium (conc. Lösung) + 5·3 *mg* Jodkalium	2·5 *mg*	5·0 *mg*
100 *g* Chlorammonium (conc. Lösung) + 526·1 *mg* Jodkalium	743·1 *mg*	1·4 *mg*

Auch in concentrirter Chlornatriumlösung bleibt um so weniger Jodsilber in Lösung, je mehr lösliche Jodverbindung zugegen und als Jodsilber ausgefällt wird, und ist die Lösung nicht mehr ganz concentrirt, sondern nur mässig verdünnt, etwa wie eine 24- oder 23%ige Lösung, so verringert sich die Löslichkeit von Jodsilber derart, dass man alles Jod, selbst sehr kleine Mengen durch einen geeigneten Zusatz von Silbernitrat ausscheiden kann.

Dieser Zusatz darf jedoch in bromfreien Chlornatriumlösungen nicht höher sein, als dass er dem vorhandenen Jod und ausserdem der Löslichkeit von Chlorsilber entspricht, welche für 100 *g* concentrirt gelöstes Chlornatrium, wie früher erwähnt, 485 *mg* Chlorsilber oder 576 *mg* Silbernitrat beträgt.

2. In bromalkalihaltigen Chloralkalien.

Ist aber die Chlornatriumlösung bromhaltig, so muss der erwähnte Überschuss, wenn nur Jodsilber ausfallen soll, noch kleiner sein, und ist, wie gleichfalls besprochen, bei dem Verhältniss von 95 *g* Chlornatrium zu 10 *g* Bromkalium am kleinsten und beträgt für diese Mengen 68 *mg* Silbernitrat.

Die Abscheidung des Jodsilbers wird aber bis zu diesem Bromalkaligehalt merkwürdigerweise noch gar nicht beeinflusst, da

95 *g* Chlornatrium + 10 *g* Bromkalium nur 1·2 *mg* Jodsilber lösen.



Bei gesteigertem Bromgehalt steigert sich auch die Löslichkeit für Jodsilber und wird schliesslich ziemlich hoch, wie folgt.

3. In reiner Bromkalilösung.

100 *g* Bromkalium + 225 *g* Wasser lösen 430 *mg* Jodsilber.

100 *g* Bromkalium in concentrirter Lösung lösen 525 *mg* Jodsilber.

4. In jodhaltigen Brom- und Chloralkalien.

Wird zu einer reinen oder etwas bromhaltigen Chloralkalilösung nach und nach etwas Jodkalium gesetzt, so vergrössert sich ganz auffallend die Löslichkeit für Jodsilber. Zum Beispiel lösen in concentrirter Lösung, als Silbernitrat zugesetzt:

94 *g* Chlornatrium + 12 *g* Bromkalium + 0·002 *g* Jodkalium = 1·0 *mg* Silbernitrat.

94 *g* Chlornatrium + 12 *g* Bromkalium + 0·020 *g* Jodkalium = 3·6 *mg* Silbernitrat.

94 *g* Chlornatrium + 12 *g* Bromkalium + 0·200 *g* Jodkalium = 28·0 *mg* Silbernitrat.

Eine Curve würde scheinbar mit gesteigertem Jodalkaligehalt sich sofort erheben. Doch wird sich wahrscheinlich, wenn man mit grossen Mengen versuchen würde, Anfangs ähnlich, wie bei Silber in bromhaltigen Chloralkalien gezeigt wurde, ein Zurückgehen der Silberlöslichkeit nachweisen lassen, wenn auch nur in sehr geringem Grade.

In höherem Grade ist dies wieder der Fall in gemischten Lösungen von Brom- und Jodkalium, welche unter Umständen weniger Silber lösen als jede allein.

5. In reinem Jodkalium.

In concentrirter Jodkaliumlösung ist Jodsilber bekanntlich ausserordentlich löslich, so dass aus heiss concentrirter Lösung Jodkaliumjodsilber auskrystallisirt.

Bei 17° ist in concentrirter Lösung von

100 *g*	Jodkalium	(+ 69 Wasser)	löslich	89·8 *g* Jodsilber,
in 100 *g*	»	(+ 92 »)	»	54·0 *g* »
in 100 *g*	»	(+366 »)	»	7·25 *g* »

Die concentrirte Lösung hat das specifische Gewicht 2·80 und färbt die Haut weiss.

100 cm^3 dieser Lösung bestehen aus 88·1 *g* Jodkalium, 61 *g* Wasser und 79·1 *g* oder 34·7% Jodsilber.

Eine Löslichkeitscurve von Jodsilber in Jodkaliumlösung verschiedener Concentration und auf 100 *g* Jodkalium bezogen, gestaltet sich folgendermassen.

Löslichkeit von Jodsilber in Jodalkaliumlösung (100 *g* JKa).

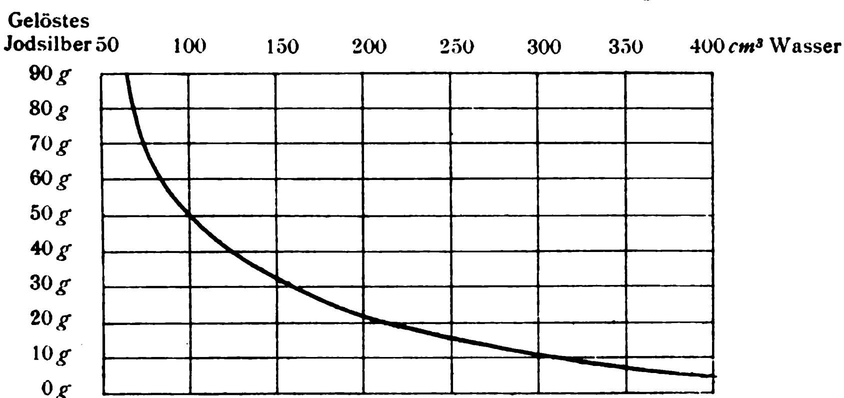


Fig. 4.

Es fällt also auch die Löslichkeit von Jodsilber in Jodkaliumlösung mit zunehmender Verdünnung der letzteren sehr rasch. Da jedoch die absolute Löslichkeit sehr hoch ist, so gehört eine sehr bedeutende Verdünnung dazu, um alles Jodsilber auszufällen. Es ist daher auch nicht zu verwundern, wenn kleine Mengen überschüssigen Jodkaliums in viel Chlornatriumlösung sich auf die Silberlöslichkeit bemerkbar machen, wie bei den sub 4 angeführten Beispielen.

Der Einfluss der Temperatur macht sich auf die Löslichkeit von Jodsilber im Allgemeinen in ähnlicher Weise geltend als bei Brom- und Chlorsilber und dürfte in heiss gesättigter Jodkaliumlösung eine ganz bedeutende sein.

Die Beziehungen der Löslichkkit von Silber in concentrirten Alkalihaloidlösungen lassen sich in folgender Weise übersichtlich zusammenstellen:

	In Lösung gebracht als		
	Chlorsilber	Bromsilber	Jodsilber
100 *g* Chlornatrium lösen..	485 *mg* Cl Ag (365 *mg* Ag)	480 *mg* Br Ag (275·7 *mg* Ag)	0·95 *mg* JAg
100 *g* Bromkalium lösen...		3010 *mg* Br Ag (1729 *mg* Ag)	525 *mg* JAg
100 *g* Jodkalium lösen			89800 *mg* JAg (41270 *mg* Ag)
95 *g* Chlornatrium + 10 *g* Bromkalium lösen.....		75 *mg* Br Ag	1·2 *mg* Ag

Es ist hervorzuheben:

1. Löslichkeit von Silber (als Cl Ag etc.) in Chlornatrium-, Brom- und Jodkaliumlösung verhält sich wie 1:5:100.

2. Löslichkeit von Jodsilber in Chlornatriumlösung, Brom- und Jodkaliumlösung verhält sich wie 1:550:90000.

3. Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Chlornatriumlösung verhält sich wie 365:276:1.

Die Differenzen zwischen Chlor und Jod sind daher ausserordentlich hoch, während Brom mehr die Mitte hält.

Auffallend ist ferner, dass Bromsilber in einer Lösung von 95 *g* Chlornatrium und 10 *g* Bromkalium bedeutend unlöslicher ist als in jedem dieser Salze allein, und in ähnlicher Weise Jodsilber, welches durch Bromkaliumlösung ziemlich gelöst wird, in einem solchen Gemisch ebenso spurenweise löslich ist als in Chlornatriumlösung allein. Auf letztere Thatsache stützt sich wesentlich die in Folgendem vorgeschlagene Trennungsmethode.

III. Gewichtsanalytische Bestimmung von Jod als Jodsilber.

Wenn man bedenkt, dass häufig nur sehr kleine Mengen von Jod bei Gegenwart von mehr oder weniger Brom und sehr viel Chlor, wie in Soolen, Mutterlaugen u. s. w. zu bestimmen sind, so liegt der Gedanke nahe, die früher besprochene Un-

löslichkeit von Jodsilber in ziemlich concentrirten Chlornatrium-lösungen zur quantitativen Abscheidung zu benützen, da die Soolen, Mutterlaugen an sich schon die Bedingungen zur Trennung bieten, indem sie vermöge ihres hohen Gehaltes an Chlornatrium, Brom- und Chlorsilber bis zu einem gewissen Grade gelöst halten, während Jodsilber auch in sehr kleinen Mengen darin je nach dem Concentrationsgrad der Lösung schwer- oder unlöslich ist.

Wegen des hohen Atomgewichtes des Jod ist es für die darauffolgende Brombestimmung von grosser Wichtigkeit, dass selbst die kleinsten Mengen Jod vorher abgeschieden werden.

Da von den bekannten Methoden zur Jodbestimmung die Fällung mittelst Palladiumchlorür am meisten empfohlen wird, so wurden zum Vergleich Fällungen theils als Jodsilber, theils als Palladiumjodür aus einer grossen Menge Chlornatrium-lösung ausgeführt.

Hierzu wurde eine 18%ige Lösung von reinem Chlornatrium dargestellt und pro Liter noch 0·2 *g* Bromkalium in Lösung gebracht, damit die Lösung überhaupt etwas bromhaltig war.

Zur Fällung als Jodsilber wurde von dieser Lösung 1 *l* genommen, eine kleine bekannte Menge Jodkalium zugegeben und mit so viel Silbernitratlösung versetzt, als dem Jodkaliumzusatz entsprach, und ausserdem noch ein Überschuss von 100—150 *mg* Silbernitrat, da 190 *mg* davon in diesem Falle den Überschuss ausmachen, welcher nicht überschritten werden darf.

Sodann wurde die Lösung in einem geräumigen bedeckten Becherglas zum Sieden erhitzt, bis das ausgeschiedene Jodsilber pulverig geworden war, und auf einer kalten Unterlage 12 Stunden erkalten lassen. Auf diese Weise gelangen auch geringe Mengen von Jodsilber, welche bei Siedehitze gelöst wurden, schliesslich als zarter, gelber Niederschlag auf dem Boden des Becherglases zur Ausscheidung, so dass die blanke Lösung bis auf einen kleinen Rest von dem Niederschlag durch einen Heber getrennt werden kann.

Das Jodsilber wurde sodann filtrirt, erst einmal mit silberfreier Chlornatriumlösung, um zu verhüten, dass durch die

Verdünnung mit Wasser etwas von dem gelösten Silber ausgeschieden würde, sodann mit Wasser weiter ausgewaschen. Das Jodsilber wurde dann vom Filter möglichst in einen geräumigen Porzellantiegel abgespritzt, getrocknet und bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt. Das Filter wurde in einem kleineren, aber mit dem ersteren zusammen gewogenen Porzellantiegel verascht, bis die Masse zu einem kleinen Kuchen zusammengesintert war, und beide Tiegel zusammen gewogen, wobei die Gewichtszunahme reines Jodsilber darstellt. Es wurde keine merkliche Reduction des Jodsilbers durch die Filterkohle beobachtet, jedoch bleibt auf 2 *mg* Jodsilber 0·1 *mg* Kohle unverbrannt.

In ähnlicher Weise wurde die Bestimmungsserie mit Palladiumchlorür ausgeführt. Es wurde ebensoviel Lösung genommen, mit den gleichen Mengen Jodkalium versetzt und mit einer Palladiumchlorürlösung (1 : 100) gefällt, und zwar in hinreichender Menge, was an der braunen Färbung der Lösung nach dem Erkalten zu erkennen ist. Beim Erhitzen zeigte sich, dass Palladiumjodür viel löslicher ist als Jodsilber, und nach dem Erkalten trübte sich oft die Lösung überall zugleich und klärte sich durch Absetzen so wenig, dass die ganze Lösung filtrirt werden musste, was als ein ziemlicher Nachtheil dieser Methode anzuführen ist.

Bequemer gestaltet sich jedoch die Behandlung des ausgewaschenen Niederschlages, welcher mitsammt dem Filter verascht werden kann und nur stark geglüht zu werden braucht, um als reines Palladium gewogen werden zu können. Die Resultate waren folgende:

	JKa in je 1 *l* 18%iger ClNa-Lösung entsprechend Milligrammen Jod					
Genommen	1·27	12·7	25·4	63·5	127	234
Mit Silber erhalten	1·3[1]	13·4	25·4	63·4	126	233·5
Mit Palladium erhalten	0·0	4·2	16·2	63·6	126	—

[1] Mittel aus drei Bestimmungen zu 1·0, 1·3 und 1·7 *mg*.

Die Resultate zeigen die Überlegenheit der Silbermethode, mit welcher selbst die kleinsten Mengen, wie 1·3 *mg* Jod in 200 *g* Chlornatrium, also circa 1 : 200.000 Chlornatrium oder 1 Jod zu 1,100.000 Lösung richtig bestimmt wurden, während mit Palladiumchlorür gar kein oder zu wenig Jod erhalten wurde. Erst dann, wenn 63·5 *mg* Jod oder mehr auf 200 *g* Chlornatrium, also 1 Jod zu 3000 oder weniger Chlornatrium zu bestimmen sind, wurden auch mit Palladiumchlorür richtige Werthe erhalten.

Die Unlöslichkeit von Jodsilber in einer 21%igen Chlornatriumlösung übertrifft zum Beispiel diejenige des schwefelsauren Baryts. Denn aus einem Liter etwas schwefelsäurehältigen Brunnenwassers, zu welchem 5·2 *mg* Chlorbarium gesetzt wurden, konnte nach Erwärmen und tagelangem Stehenlassen kein wägbarer Rückstand erhalten werden.

Es wurden auch ähnliche Vergleichsbestimmungen mit ganz concentrirten Chlornatriumlösungen ausgeführt und folgende Werthe erhalten:

	JKa entsprechend Jod		
Genommen 300 cm^3 concentrirte ClNa-Lösung +	1·1 *mg*	11·5 *mg*	46·0 *mg*
Mit Silber erhalten	0·3	11·0	46 0
Mit Palladium erhalten	0·0	7·7	43·8

Auch in diesen Fällen führte die Bestimmung als Jodsilber zu genaueren Resultaten, obwohl sich hier eine geringe Löslichkeit von Jodsilber bemerkbar macht, jedoch auch nur bei Anwesenheit minimaler Mengen der Jodverbindung, während bei grösseren Mengen richtige Werthe erhalten werden, ganz im Einklang mit den Angaben über die Löslichkeit von Jodsilber in concentrirter Chlornatriumlösung. (S. 14.)

Wenn es sich daher um die Bestimmung kleiner Mengen von Jod in Gegenwart von Brom und von sehr viel Chlor handelt, so muss der Bestimmung als Jodsilber gegen diejenige mit Palladiumchlorür der Vorzug gegeben werden.

Andere Methoden.

Wohl wurde die quantitative Bestimmung als Jodsilber schon mehrfach, aber in ganz anderer Weise vorgeschlagen.

So fällt Hager[1] Chlor, Brom und Jod gemeinschaftlich mit Silber und bringt das Chlorsilber durch siedendes Ammoniumsesquicarbonat, das Bromsilber durch Ammoniak in Lösung, während Jodsilber ungelöst bleiben soll. Diese Methode lässt sich in grossen Proportionen unbequem ausführen. Auch ist Bromsilber in Ammoniak nicht so leicht löslich, dass sich grössere Mengen bequem fortschaffen liessen. Kleine Mengen Bromsilber lassen sich allerdings von grösseren Mengen Jodsilber ganz gut durch wiederholtes Behandeln und Lösen mit concentrirter Ammoniaklösung abtrennen, worauf zurückgekommen wird.

Weiter empfiehlt Fuchs, die zu prüfende, jodhaltige Lösung durch eine Auflösung von Chlorsilber in Ammoniak zu fällen. Diese Methode wurde geprüft und insofern als wenig empfehlenswerth gefunden, da einerseits die Lösung nicht gut erhitzt werden kann, weil sich dann durch Ammoniakverlust Chlor- und Bromsilber leicht ausscheiden, anderseits auch durch Ammoniak fällbare Bestandtheile mit ausgeschieden werden.

F. L. Leed schlägt vor, eine Auflösung von einer bestimmten Menge Chlorsilber in Chlornatriumlösung mit der zu prüfenden jodhaltigen Lösung zu titriren, bis alles Silber ausgefällt ist, also kein Niederschlag von Jodsilber mehr entsteht. Dieser Punkt lässt sich indessen umso schwerer erkennen, je mehr Lösung gebraucht wird, ist daher bei sehr geringen Mengen Jod nicht mehr genau bestimmbar.

Dasselbe gilt auch für andere titrimetrische Methoden, z. B. Titriren mit Chlorwasser[2] oder Permanganat,[3] welche ausserdem noch den Nachtheil haben, dass sie das Jod nicht aus der Flüssigkeit entfernen.

---

[1] Hager, Zeitschr. für anal. Chemie, 10, 341.

[2] A. u. F. Dupré, Annal. d. Chem. et Pharm. 94, 365.

[3] Pean d. Saint-Gilles, Compt. r., 46. — Reinige, Zeitschr. f. a. Ch., 9, 39. — N. Mc. Culloch, Chem. News, 60, 259.

Die Methoden mit saurem chromsauren Kali auf trockenem Wege, J. Krutwich,[1] und nassem Wege, M. Dechan,[2] lassen sich gleichfalls nur mit kleinen Mengen der zu prüfenden Substanz oder Lösung ausführen. Ähnlich verhält es sich auch mit den Methoden, welche Jod frei machen und mit Schwefelkohlenstoff extrahiren.[3]

Zu den letzteren gehört auch die von Fresenius[4] sehr empfohlene Methode, Jod aus kleineren Flüssigkeitsmengen, durch Zusatz von mit salpetriger Säure gesättigten Schwefelsäurehydrates abzuscheiden, mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren und zu titriren.

Diese Methode wurde noch besonders und absichtlich mit grösseren Flüssigkeitsmengen geprüft und folgende Werthe erhalten:

	Erhalten
500 cm^3 21%ige Chlornatriumlösung + 2·31 *mg* Jod (als Jodkalium) =	0·59 *mg* J
500 cm^3 21%ige Chlornatriumlösung + 23·1 *mg* Jod (als Jodkalium) =	13·9 *mg* J
550 cm^3 21%ige Chlornatriumlösung + 23·1 *mg* Jod (als Jodkalium) =	12·7 *mg* J
150 cm^3 Wasser + 23·1 *mg* Jod (als Jodkalium) =	19·4 *mg* J
150 cm^3 Wasser + 4·6 *mg* Jod (als freies Jod) =	4·4 *mg* J

Diese Werthe wurden allerdings durch den directen Wirkungswerth einer verdünnten Natriumhyposulfitlösung berechnet, während Fresenius, welcher betont, nach dieser Methode namentlich bei kleinen Mengen Jod richtige Resultate erhalten zu haben, den indirecten Wirkungswerth einer solchen Lösung in Rechnung zieht, welcher dadurch bestimmt wird, dass aus einer Jodkaliumlösung bekannten Gehaltes das Jod freigemacht und mit jener Lösung titrirt wird. Danach fielen die Resultate um $\frac{23\cdot 1}{19\cdot 4}$ höher aus.

---

1 J. Krutwich, D. chem. Ges., Bd. 17, 341.

2 M. Dechan, Journ. Ch., S. 285, 682.

3 E. H. Cook, Chem. Soc., 19, 2. — P. Lebeau, Compt. r., 110, 520.

4 R. Fresenius, Quant. ch. Analyse, I, 482.

Während freies Jod aus Wasser so gut wie richtig bestimmt wurde, fiel die Bestimmung von gebundenem Jod aus Wasser zu niedrig aus, aus Chlornatriumlösung noch niedriger. Je mehr Chlor zu Jod vorhanden ist, desto weniger wird Jod gefunden. Es beruht dies wohl darauf, dass bei viel Chlorsalz auch Chlor in Freiheit gesetzt wird und sich Chlorjod bildet, welches nicht in den Schwefelkohlenstoff gelangt.

Noch ungünstiger beeinflusst Brom das Resultat, so dass bei Anwesenheit einer gewissen Menge Brom schliesslich gar kein Jod gefunden wird. In den folgenden Bestimmungen, welche sehr sorgfältig ausgeführt wurden, sind die Resultate in diesem Sinne ausgefallen.

	Verbrauchte Natriumhyposulfitlösung
300 *cm*³ Wasser + 0·02 Jodkalium	= 11·25 *cm*³
300 *cm*³ 21%ige Chlornatriumlösung + 0·02 Jodkalium	= 9·80 *cm*³
250 *cm*³ concentrirte Chlornatriumlösung + 0·02 Jodkalium	= 5·50 *cm*³
300 *cm*³ (94 *g* ClNa + 12 *g* BrKa) + 0·02 Jodkalium	= 0·0 *cm*³

Es ist somit auch diese Methode zur Bestimmung kleiner Mengen Jod in viel Chlornatriumlösung, besonders bei Gegenwart von Brom, nicht geeignet, wie sie Fresenius bei Anwendung so grosser Flüssigkeitsmengen auch nicht empfiehlt.

Nach diesen Betrachtungen lässt sich zusammenfassen, dass wenn es sich nicht allein um die Bestimmung, sondern auch gänzliche Entfernung kleiner Mengen gebundenen Jodes aus grossen Mengen gelöster Chlor-, respective Brom- und Chlorverbindungen handelt, die Fällungen als Jodsilber bei sehr kleinen Mengen und als Palladiumjodür bei etwas grösseren Mengen Jod die besten Resultate geben.

Wenn weniger Jod als 1 zu 3000 Chlornatrium vorhanden sind, so muss die Bestimmung als Jodsilber ausgeführt werden, da nach den angeführten Beispielen die Palladiummethode ungenügende Resultate gibt.

Schwankt die Jodmenge zwischen 1—3 zu 3000 Chlornatrium, so ist, obwohl beide Methoden gleichgute Resultate geben, die Silbermethode desshalb noch vorzuziehen, weil Jodsilber sich nach dem Erhitzen besser absetzt, so dass die grosse Menge Lösung nicht filtrirt zu werden braucht, und namentlich dann noch gut anzuwenden, wenn auch nur relativ kleine Mengen Brom, soll heissen nicht mehr als ungefähr 20 Brom zu 3000 Chlornatrium, vorhanden sind. In diesem Falle ist der erlaubte Überschuss an Silbernitrat, damit kein Bromsilber mit ausfalle, ein noch ganz erheblicher und beträgt für 100 *g* Chlornatrium in concentrirter Lösung, welche 488 *mg* Bromsilber gelöst halten kann, circa 400 *mg* Silbernitrat und in 21%iger Lösung 166 *mg* Silbernitrat.

Letztere Menge reicht allein schon aus, 0·1 *g* Jod zu fällen, also eine Menge, welche sich zu 100 *g* Chlornatrium verhält wie 3 : 3000.

Man braucht mit dem erlaubten Überschuss nicht gar so ängstlich zu sein, denn wenn aus irgend einem Grunde, wie z. B. zu hoher Silberzusatz, zu hoher Bromgehalt oder zu starke Verdünnung etwas Bromsilber mit niedergerissen wird, so lässt sich dies leicht durch Behandlung des etwas ausgewaschenen Jodsilberniederschlages mit Ammon constatiren, indem Bromsilber gelöst wird und so auch entfernt werden kann.

Wenn aber der Bromgehalt bedeutend höher ist und sich namentlich dem wiederholt erwähnten ungünstigen Verhältniss, wie 12 Bromkalium zu 94 Chlornatrium, nähert, bei welchem am frühesten Bromsilber ausgeschieden wird und der erlaubte Silberüberschuss daher sehr gering sein würde, ist die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen.

Dass jedoch auch bei diesem erwähnten Verhältniss mit Silbernitrat richtige Resultate erhalten werden, wenn der erlaubte Zusatz an Silbernitrat nicht überschritten wird, zeigt folgende Bestimmungsserie. Jede Fällung wurde aus 500 cm^3 einer Lösung von 116 *g* Chlornatrium und 15 *g* Bromkalium und der angegebenen Menge Jod (als Jodkalium) vorgenommen und ausser der zur Jodfällung nöthigen Quantität noch 40 *mg* Silbernitrat als der erlaubte Überschuss zugegeben. Resultate:

	Lösung 1.	Lösung 2.	Lösung 3.
Lösung enthaltend	152·1 *mg* Jod	15·2 *mg* Jod	1·5 *mg* Jod
Mit Silber erhalten	153·0 *mg* »	14·9 *mg* »	0·2 *mg* »
Mit Palladium erhalten	152·8 *mg* »		

Es wurden daher hier als Jodsilber auch richtige Werthe erhalten. Da jedoch der erlaubte Silberüberschuss nur sehr gering ist und es daher mehr oder weniger nöthig ist, den Jodgehalt vorher zu wissen, was bei der Fällung mit Palladiumchlorür wegfällt, so empfiehlt desshalb sich bei höherem Bromgehalt die Jodbestimmung als Palladiumchlorür.

Wenn nun ganz unabhängig von der Brommenge mehr als 3 Jod zu 3000 Chlornatrium vorhanden ist, so würde eine geringere Menge Substanz oder Lösung, als ungefähr 100 *g* Chlornatrium entspricht, zur Bestimmung des Jod zu nehmen sein, daher auch der erlaubte Überschuss entsprechend kleiner werden und desshalb hier gleichfalls die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen sein.

Es ergibt sich folgende Regel. Vorzuziehen ist:

1. Bei 0—3 Jod und 0—20 Brom zu 3000 Chlornatrium die Silbermethode;
2. bei 0—3 Jod und 20 und mehr Brom zu 3000 Chlornatrium die Palladiummethode, obgleich freilich ganz kleine Jodmengen nicht mehr gefällt worden;
3. bei 3 und mehr Jod und beliebig Brom zu 3000 Chlornatrium die Palladiummethode.

Um aber über diese Beziehungen zu einander rasch und bequem eine Vorstellung zu gewinnen, erscheinen folgende Vorproben geeignet.

Vorproben.

Um das Verhältniss der Moleküle von Jod+Brom zu Chlor zu ermitteln, wurde schon bei Beschreibung der indirecten Methode eine Vorprobe in Vorschlag gebracht, welche

darauf beruht, aus einem bestimmten Volumen der zu untersuchenden Lösung nur ungefähr den zehnten Theil der Haloide mit Silber auszufällen und den zusammengeballten Niederschlag mit der Färbung von frisch gefälltem Bromsilber zu vergleichen.

Ist diese erste Fällung viel schwächer gefärbt als Bromsilber, so ist auch viel weniger als der zehnte Theil an Molekülen der Jod- + Bromverbindung zur Chlorverbindung vorhanden.

Man versucht dann aus einem neuen Theil der zu untersuchenden Lösung eine kleinere Menge mit Silber auszufällen, vielleicht nur den dreissigsten oder fünfzigsten Theil und die Fällung als sich ballenden Niederschlag zu erhalten. Ist derselbe ähnlich gefärbt als Bromsilber, so ist mit ziemlicher Gewissheit mehr Brom+Jod vorhanden als dem Silberzusatz entspricht. Eine ziemlich hellere Färbung deutet auf das Gegentheil. Man kann auch in zweifelhaften Fällen aus der abgegossenen, nicht nothwendig filtrirten Flüssigkeit eine weitere Quantität mit Silber fällen und zum Vergleich heranziehen.

Es erübrigt noch, das Verhältniss von Jod zu Brom+Chlor ungefähr zu bestimmen. Soviel von der Substanz oder Lösung, als $2^1/_2$—3 *g* Chlornatrium, Brom auch als Chlor gerechnet, entspricht, wird auf 10 cm^3 gebracht und in einem Reagensglas von 2 *cm* Durchmesser mit 5—6 Tropfen einer Palladiumchlorürlösung 1 : 200 überschichtet und bei mittlerer Tageshelle gegen ein am besten nach Norden gelegenes Fenster gehalten. Sodann wird 1 Secunde lang geschüttelt und, während das Glas ruhig gehalten wird, die Secundenzahl weiter gezählt, bis die rasch dunkelnde Lösung von ausgeschiedenem Palladiumjodür undurchsichtig geworden ist. Dieser Punkt tritt mit ziemlicher Schärfe ein, und umso früher, je mehr Jod zugegen ist. Brom beeinflusst das Resultat nur dann etwas, wenn es in sehr grosser Menge zugegen ist. Es ist nun das Verhältniss von Jod zu Brom+Chlor, beide auf Chlornatrium bezogen, wie

1 Jod zu 1000 Chlornatrium, wenn nach vierter bis fünfter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 2000 Chlornatrium, wenn nach zehnter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 3000 Chlornatrium, wenn nach fünfzehnter Secunde Schwärzung oder Undurchsichtigkeit eintritt.

1 Jod zu 10.000 Chlornatrium, wenn keine Schwärzung eintritt.

Ausführung der Methode.

Wenn die Vorproben ergeben haben, dass nicht mehr als ungefähr 1 Jod und 6—7 Brom zu 1000 Chlornatrium vorhanden sind, so ist die Jodbestimmung als Jodsilber auszuführen. Man nimmt zu diesem Zwecke eine grössere Menge der zu untersuchenden Substanz oder Lösung, so dass sie beispielsweise 100 *g* Chlornatrium enthält, bringt sie in concentrirte oder bei minimalen Mengen Jod etwa in 18—20%ige Lösung, erwärmt und setzt so viel einer am besten Zehntel-Normalsilberlösung zu, als sie dem in der Vorprobe gefundenen Jod und etwa der Hälfte des erlaubten Überschusses entspricht, welcher in diesem Falle 400 *mg* Silbernitrat beträgt. Im Übrigen wird das nach völligem Erkalten abgeschiedene Jodsilber so bestimmt, wie schon beschrieben wurde. Zur Sicherheit prüft man den Niederschlag, nachdem er etwas ausgewaschen wurde, auf Bromsilber, indem man mit concentrirtem Ammon behandelt und letzteres abfiltrirt und mit Salpetersäure neutralisirt, wobei es sich nicht stark trüben darf.

Gegenwart von Sulfaten beeinträchtigen die Methode nicht. Wenn jedoch grössere Mengen leicht löslicher Chloride, wie Calcium- und Magnesiumchlorid zugegen sind, in welchen Chlorsilber im Allgemeinen stärker löslich ist als in Chloralkalien, so ist es besser, die Lösung von Anfang an nicht gar zu concentrirt zu halten.

Die von dem Jodsilber abfiltrirte Lösung wird vorsichtshalber darauf geprüft, ob auch alles Jod ausgefällt ist oder genügend Silber zugesetzt wurde. Wenn sich ein Theil der Lösung durch reichlichen Wasserzusatz trübt, so ist genügend Silber zugesetzt gewesen. Wird nun zu einem anderen Theil noch etwas Silbernitrat gesetzt und klärt sich die Lösung ziemlich beim Umrühren, so wurde nicht zu viel Silber zugesetzt und ist das ausgeschiedene Jodsilber bromfrei. Trübt sich die Lösung aber auffallend, so war sie mit Silber gesättigt und

jedenfalls Bromsilber mit niedergefallen, in welchem Falle das Jodsilber solange mit Ammoniak bei nur mässiger Erwärmung zu behandeln ist, bis sich kein Bromsilber mehr löst.

Zeigte sich aber die Lösung beim Verdünnen mit Wasser als silberfrei oder mindestens silberarm und trübt sie sich mit der für Jodsilber charakteristischen gelben Färbung auf erneuerten Silbernitratzusatz, so war nicht alles Jod gefällt.

Haben aber die Vorproben mehr Brom als 6—7 zu 1000 Chlornatrium oder mehr Jod als 1 und beliebig Brom zu 1000 Chlornatrium ergeben, so wird das Jod bequemer aus einem angemessenen Theil durch Fällung mit Palladiumchlorür bestimmt. Es ist hier desshalb auch anzurathen, die Lösung bis zum Sieden zu erhitzen, weil es zuweilen doch gelingt, dass sich der Niederschlag gut absetzt und dann die Lösung mit dem Heber abgezogen werden kann. Wurde nur ein kleineres Flüssigkeitsquantum zur Bestimmung genommen, so ist dasselbe bequemer ganz zu filtriren und kann vorher die Fällung kalt geschehen. Ein Überschuss des Fällungsmittels ist an der Färbung der Lösung oder des Filtrates bequem zu erkennen. Der gut ausgewaschene Niederschlag kann mit dem schwach feuchten Filter direct zusammen verascht werden. Durch einen starken Brenner oder ein leichtes Gebläse entweicht das Jod und es restirt reines Palladium, von welchem 106·2 = 253·4 Jod entsprechen.

Der von dem Jodsilber oder Palladiumjodür abfiltrirten Lösung wird ein gemessener oder gewogener Theil zur Brombestimmung entnommen, dessen Grösse sich nach der in der Vorprobe gefundenen Brommenge richtet.

IV. Trennung von Brom und Chlor.

Früher wurde in der Regel Brom und Chlor gemeinschaftlich mit Silber gefällt und aus dem Niederschlag Brom indirect bestimmt.

Es wurde auch emphohlen, die Bestimmung titrimetrisch in der Art auszuführen, dass Chlorwasser zugesetzt wurde, bis alles Brom in das farblosere Chlorbrom übergegangen sei,

Reinige.[1] Die Erkennung des Farbenumschlages erfordert aber grosse Übung und ist relativ nicht mehr durchführbar, sobald relativ kleine Brommengen zu bestimmen sind, also viel Lösung genommen werden muss.

Chlorwasser wurde auch von Figuier[2] benützt, in kleinen Mengen zugesetzt und das freie Brom fortgekocht, bis ein erneuerter Chlorwasserzusatz keine Bräunung mehr hervorruft. Jedoch bildet sich dabei durch den Einfluss von Licht und Wärme stets etwas Bromwasserstoff, in anfangs geringer, später aber progressiv steigender Menge, so dass der Bromgehalt umso höher befunden wird, je kleiner die Chlorwasserzusätze sind. Will man durch grössere Zusätze den Fehler verringern, so kann man leicht den Endpunkt der Titration überschreiten.

In letzter Zeit sind mehrere Verfahren directer Trennung von Brom und Chlor bekannt geworden. So benutzt Vortmann[3] hiezu Bleisuperoxyd und Essigsäure und entfernt das freie Brom durch Eindunsten. Berglund[4] führt das auf kaltem Wege durch Kaliumpermanganat und saures schwefelsaures Kali in Freiheit gesetzte Brom mit Hilfe eines Luftstromes in Natronlauge. Weiss[5] wendet dabei eine Temperatur von 50—60° an und ersetzt das saure schwefelsaure Kali durch schwefelsaures Eisenoxyd. Letzteres wieder ersetzt J. White[6] durch Aluminiumsulfat und destillirt das freie Brom im Kohlensäurestrom ab und lässt es wie Berglund durch Natronlauge absorbiren. Allen diesen neueren Methoden liegt das gemeinschaftliche Princip zu Grunde, dass sauerstoffreiche Körper und saure Salze wohl Brom, aber nicht Chlor in Freiheit setzen sollen.

Die drei zuletzt erwähnten Methoden wurden geprüft und folgende Werthe erhalten:

In 50 cm^3 Lösung von 1 *g* Chlornatrium und 118·8 Bromkalium = 187·5 *mg* Bromsilber.

---

1 Reinige, Annal. d. Chem. u. Pharm., 115, 140.
2 Figuier, Annal. d. Chem. u. Pharm., 33, 303.
3 G. Vortmann, Zeitschr. f. anal. Chem., 93, 80.
4 Berglund, Zeitschr. f. anal. Chem., 24, 184.
5 G. Weiss, Repert. anal. Chem., 5, 238.
6 J. White, Chem. News, 57, 233.

1. Mit Permanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd = 192·4 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 186·5 *mg* Brom- und 5·4 *mg* Chlorsilber.

2. Mit Permanganat und schwefelsaurem Kali = 190·1 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 186 *mg* Brom- und 4·1 *mg* Chlorsilber.

3. Mit Permanganat und Aluminiumsulfat = 185·0 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 187·5 *mg* Brom- und 0·0 *mg* Chlorsilber.

Das richtige Resultat würde sein = 187·5 *mg* Silberniederschlag, enthaltend 187·5 *mg* Brom- und 0·0 *mg* Chlorsilber.

Es wurde daher mit schwefelsaurem Eisenoxyd und saurem schwefelsauren Kali das Brom nicht ganz, aber annähernd wieder erhalten, aber zugleich mit einer nicht unerheblichen Menge Chlor. Es ist bei dem Berglund'schen Verfahren ausserdem noch die Beendigung der Operation schwer zu erkennen, denn die von Berglund empfohlene Ammoniakprobe ist insofern nicht ganz scharf, als später, nachdem das Brom durch einen Luftstrom vollständig entfernt worden ist, stets geringe Mengen Chlor mit fortgerissen werden, welche mit Ammoniak auch Nebel bilden.

Mit Aluminiumsulfat wurde noch eine Spur weniger Brom wieder erhalten, jedoch erwies sich dasselbe als ganz chlorfrei und ist desshalb diese, die White'sche Methode die beachtenswertheste. Es wurde in diesem Falle nur um 1·5% zu wenig Brom erhalten. White selbst behauptet noch viel weniger, stets nur fünf Achtel der ganzen Brommenge erhalten zu haben. Er gibt auch ferner an, dass er nur so lange destillirt, als »braune« Dämpfe erscheinen und ist dies höchstwahrscheinlich der Grund, wesshalb er so wenig Brom erhielt.[1]

Es fiel nämlich bei den Destillationen stets auf, dass ein heisses Gemisch von Wasserdampf und Bromdampf nur im Anfang der Destillation braun gefärbt, später aber farblos ist, trotzdem die Dämpfe noch bromhaltig sind, da das condensirte Destillat noch sehr deutlich gefärbt ist. Dies ist wahrscheinlich

---

[1] White meint sogar, dass nur Brom und nicht etwa vorhandenes Jod frei wird, was sehr unwahrscheinlich klingt und sich auch nicht befestigte.

White entgangen, da er die Dämpfe direct in Natronlauge leitete.

Diese Farblosigkeit eines Gemisches heisser Wasser- und Bromdämpfe glaubt Verfasser so erklären zu können, dass bei höherer Temperatur Zersetzung eintritt, wahrscheinlich unter Bildung von Bromwasserstoff und unterbromiger Säure

$$2\,Br + H_2O = Br\,H + Br\,OH$$

und beim Erkalten wieder der umgekehrte Process stattfindet. Es ist sehr auffallend, wie der Dampf da, wo er condensirt wird, einen intensiv braun gefärbten Kern darstellt, während er zuvor durch eine über 16 *cm* langen Schicht betrachtet gar nicht gefärbt erschien.

Die Erklärung dieser Erscheinung entspricht auch der Thatsache, dass, solange nicht genügend Wasserdampf vorhanden ist, wie im Anfang der Destillation, bei welcher hauptsächlich Bromdampf entweicht, das Gasgemisch sehr gefärbt ist. Sobald aber zur Zersetzung hinreichend Wasserdampf vorhanden ist, tritt Entfärbung ein, obwohl die Hälfte oder mindestens ein Drittel der gesammten Brommenge noch nicht abdestillirt ist und das condensirte Destillat noch stark gefärbt scheint.

Und zwar hält die Färbung des Destillates, obwohl Permanganat und Aluminiumsulfat reichlich im Überschuss vorhanden sind, in der Regel noch an, bis die Flüssigkeit schon sehr eingekocht ist, und wird meist noch etwas Brom zurückgehalten, so dass man um 1—2% zu wenig erhält.

Ist sehr viel Chlor anwesend, so gelingt es leichter, alles Brom abzudestilliren. Dasselbe ist jedoch dann nicht mehr so rein, es geht je nach der Menge der vorhandenen Chlorverbindungen mehr oder weniger Chlor mit über, aber immer relativ weniger, als wenn mit Permanganat und schwefelsaurem Eisenoxyd, saurem schwefelsauren Kali oder verdünnter Schwefelsäure destillirt wird. So wurden zum Vergleich Destillationen von 118·8 *mg* Bromkalium aus je einem Liter einer 20%igen Chlornatriumlösung ausgeführt und neben der überall richtig wieder erhaltenen Brommenge folgende Chlorbeträge erhalten:

		Chlor
1. mit Permanganat und verdünnter Schwefelsäure		= 927 *mg*
2. » » »	saurem schwefelsaurem Kali	= 673 »
3. » » »	Aluminiumsulfat	= 460 »

Obwohl in allen drei Fällen sehr bedeutende Chlorquantitäten mit übergegangen waren, so wurde doch das Brom neben relativ am wenigsten Chlor mittelst Aluminiumsulfat überdestillirt.

Aus grossen Flüssigkeitsmengen wird überhaupt nur dann alles Brom erhalten, wenn auch Chlor mit übergeht, welches gleichsam die letzten Bromreste mit fortspült. Wahrscheinlich halten auch die Verbindungsstücke, wie Kork und Kautschuk, etwas Brom zurück, welches durch das nachfolgende Chlor wieder frei wird.

Obwohl unter den drei zuletzt erwähnten Methoden diejenige mit Aluminiumsulfat die relativ besten Resultate aufweist, so ist dieselbe in der von White beschriebenen Ausführung doch nicht recht geeignet zu einer sehr genauen Brom- und Chlortrennung, da stets ein Rest von Brom in der Lösung zurückgehalten wird.

Wird jedoch das Verfahren in der weiter beschriebenen Weise abgeändert, so gelingt die Trennung recht gut, wenn in der zu prüfenden Lösung nicht weniger als 1 Theil Brom zu 10 Theilen Chlor vorhanden sind.

Die Destillation wird zweckmässig, um Kork und Kautschuk zu vermeiden, in einem ganz aus Glas angefertigten Apparate, Fig. 1, ausgeführt. Dazu sind ineinandergeschliffene Verbindungsstücke zu wenig dauerhaft, werden auch oft während heftigen Pochens der siedenden Lösung sonst locker und undicht.

Jedoch eignen sich mit einem Tubus versehene Retorten von 200—300 cm^3 Inhalt sehr gut, wenn sie in der abgebildeten Weise verändert wurden.

In den Tubus wird die Zuflussröhre *a* eingeschliffen, welche durch einen gleichfalls eingeschliffenen langen Glasstab verschlossen werden kann.

Das Ende der Retorte *b* wird zu einer $2^1/_2$—3 *mm* dicken Röhre ausgezogen und diese zu einem Schlangenkühler mit

4 bis 5 Windungen umgebogen, dessen etwa fingerlanges Ende dann weiter ungefähr 1·5 *mm* dick ausgezogen und derart wieder auf- und abgebogen wird, wie die Figur zeigt.

Obwohl die Wandung der Kühlröhre sehr dünn ist, so ist sie doch für den Gebrauch sehr dauerhaft und lässt sich sehr bequem in den höchst einfachen Kühlapparat *c* einsetzen.

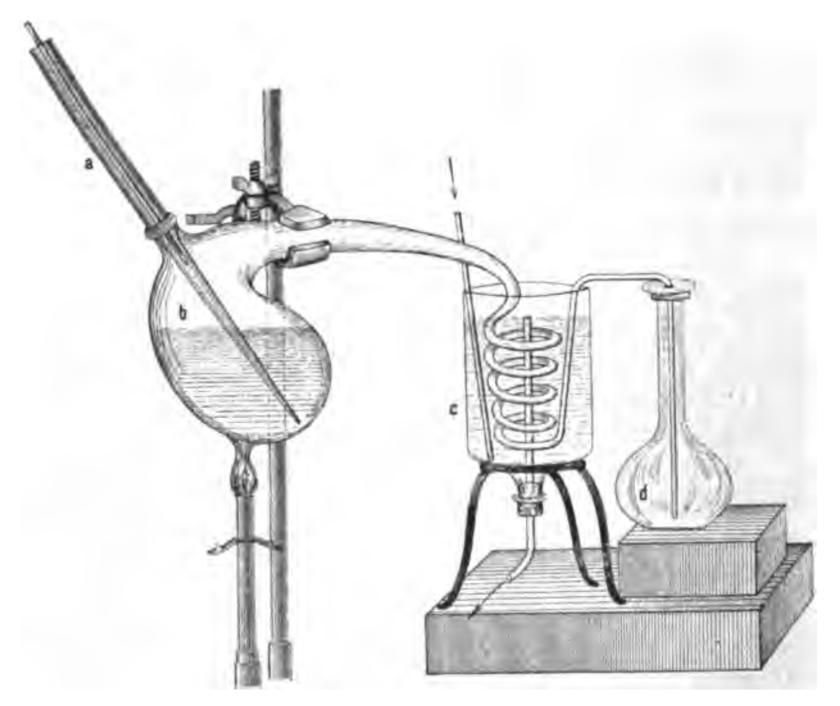


Fig. 5. Ausführung der Bromdestillation.

Ein solcher Destillationsapparat entbehrt aller Verbindungen und ist, vorausgesetzt, dass die Tubusröhre gut eingeschliffen ist, vollständig dicht. Da Kautschuk- und Korkdichtungen gänzlich entfallen, so eignet sich der Apparat für eine ganze Reihe von Destillationen, bei welchen Kork und Kautschuk angegriffen werden, oder sonst lästig sind, wie Destillation von schwefliger Säure, salpetriger und Salpetersäure, Schwefelsäure, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chlor u. s. w. Auch der Kühler ist sehr einfacher Construction.

Sollte die Kühlröhre brechen, was nur durch einen unvorsichtigen Stoss geschehen würde, so kann sie aus dem noch nicht ausgezogenen Ende der Retorte ein- oder mehrere Male erneuert werden.

Da die sonst nöthigen Dichteprüfungen bei diesem Apparat entfallen, so lässt sich mit demselben eine Destillation viel schneller ausführen, als mit einem Kolben. Ein Zurücksteigen des Destillates findet nicht statt, da die Kühlrohre zu Anfang sehr weit sind.

Während White Natronlauge als Absorbtionsflüssigkeit nimmt, dienen hier einige Tropfen verdünnter Ammoniaklösung für denselben Zweck und werden in den circa 150--200 cm^3 fassenden Kolben *d* gebracht, so dass das Ende der Kühlröhre in die Absorbtionsflüssigkeit taucht.

Während ferner White die Permanganat- und Aluminiumsulfatlösung zusammen der zu prüfenden Flüssigkeit beimischt und sodann im Kohlensäurestrom destillirt, wird hier zu Anfang nur Aluminiumsulfat beigegeben, darauf zum Sieden erhitzt und so lang destillirt, bis alle Luft ausgetrieben ist und darauf erst durch die Zuflussröhre ein Theil der Permanganatlösung zufliessen lassen.

Sofort färbt sich dann das Destillat braun und gelangt so das Brom nur in wässriger Lösung und nicht mit Luft gemischt in die Absorptionsflüssigkeit.

Mit Luft gemischt würden sich Bromammoniumnebel bilden, welche nur langsam absorbirt werden, was vermieden werden sollte.

Sobald das Destillat sich heller färbt, lässt man wieder etwas Permanganatlösung zufliessen, destillirt weiter bis das Destillat wieder heller wird und so fort, bis auf einen weiteren Zusatz von Permanganatlösung das Destillat nicht mehr sichtlich dunkler wird. Es ist dann genügend Permanganat zugegen, um auch den Rest von Brom frei zu machen, welcher aber, wie schon erwähnt, schwierig ganz abzudestilliren ist.

Lässt man aber jetzt, gleichfalls durch die Zuflussröhre, eine geringe Menge sehr verdünnter Schwefelsäure zufliessen, so erscheint in der Regel das Destillat nochmals dunkler und

destillirt dann das restirende Brom rasch und vollständig ab, so dass das Destillat bald völlig farblos erscheint.

Diese plötzliche Entfärbung des Destillates ist an den Windungen des Schlangenkühlers bei Tageslicht und weissem Hintergrunde sehr gut zu constatiren, und sobald sie auftritt, unterbricht man die Destillation, indem man den Tubus öffnet, worauf sich die Kühlröhre von selbst entleert.

In der Vorlage liegt das leichtere Ammoniak noch auf dem schwereren Bromwasser, und durch allmähliches Mischen und, wenn dabei keine Entfärbung eintritt, vorsichtigen Zusatz von Ammoniak oder anderenfalls von verdünnter Schwefelsäure kann man den Punkt der Neutralisation sehr genau treffen.

Es wird nämlich beim Vermischen von Bromwasser mit Ammoniak wesentlich Bromammonium gebildet, daneben aber eine geringe Menge Ammoniumhypobromit.

Schoenbein,[1] der diesen Gegenstand näher untersuchte, glaubt, dass bei Einwirkung von Bromwasser auf wässriges Ammon primär Bromammonium und unterbromigsaures Ammon gebildet wird und letzteres secundär bald grösstentheils in Stickstoff und Bromammonium zerfällt.

$$3\,NH_4BrO = 2\,N + NH_4Br + 2\,BrH + 3\,H_2O$$

Auch Chlorat und Chlorstickstoff fasst er als secundäre Zersetzungsproducte von unterchlorigsaurem Ammon auf. Die entsprechenden Bromverbindungen bilden sich beim Einwirken von Bromwasser auf verdünntes Ammon nicht, jedoch restirt ein kleiner Rest von unzersetztem Ammoniumhypobromit in der ammoniakalisch gehaltenen Flüssigkeit, welcher beim Ansäuern Brom abscheidet, wodurch die Lösung bräunlich gefärbt wird. Auf Ammoniakzusatz tritt dann wieder Rückbildung und Entfärbung ein, so dass sich die Lösung auch ohne Anwendung von Lackmuspapier sehr genau neutralisiren lässt.

Die Lösung enthält dann immer noch einen kleinen Rest von unterbromiger Säure, welcher, wie auch Schoenbein ganz richtig angibt, durch längeres Stehen oder Erwärmen auf 60° schliesslich auch noch zerfällt und die Lösung die Eigenschaft, »Indigo zu entfärben und Jodstärke zu bläuen«, ganz verliert.

[1] Schoenbein, Journal f. prakt. Chemie, Bd. 84, S. 385.

Aber auch dann, wenn man die neutrale Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Silbernitrat versetzt und entweder titrirt oder als Bromsilber wiegt, erhält man den vollen Bromgehalt. Da aber unterbromigsaures Silber löslich ist, so scheint eben der Rest an unterbromiger Säure in Gegenwart von Silber unter Bromsilberbildung bald vollständig zu zerfallen, oder aber der Rest stellt einen so geringen Betrag dar, dass der Ausfall bei der Bromsilberbestimmung zu gering ist, um das Resultat auffällig zu beeinflussen.

Es wurde einmal der Rest an unterbromiger Säure, welcher beim Vermischen von Bromwasser und verdünntem Ammon bis zum Neutralisationspunkt verbleibt, bestimmt und gefunden, dass nur 0·1% der ganzen Brommenge als unterbromige Säure noch vorhanden war. Dies wird natürlich das Resultat einer Bestimmung von circa 100 *mg* Brom nicht beeinflussen.

Es wurde daher wässriges Ammon als Absorptionsflüssigkeit vorgezogen, denn erstens braucht das unterbromigsaure Salz nicht erst in Bromsalz umgewandelt zu werden, ferner geben sich selbst Spuren von unabsorbirtem Brom als Bromammoniumnebel kund, und schliesslich brauchen auch keine fixen Alkalien ausgewaschen zu werden, wenn man das Brom als Bromsilber wiegen will.

Um einen Verlust an unabsorbirtem Brom oder Bromammonium vorzubeugen, wurde die Destillation so eingerichtet, dass das Brom nur in wässriger Lösung, welcher allerdings, was aber ohne Nachtheil ist, zuweilen im Anfang der Destillation auch Tröpfchen von reinem Brom beigemischt sein können, in die Absorptionsflüssigkeit gelangt. Da jedoch kleine Luftbläschen nicht ganz zu vermeiden sind, so ist der Absorptionskolben etwas langhalsig und nicht zu klein zu wählen, auch das Innere der Glaswandung etwas feucht zu halten, wodurch die etwa auftretenden Bromammoniumnebel etwas langsam, aber vollständig absorbirt werden.

Nach beendeter Destillation kann die Neutralisation in dem Kolben direct vorgenommen werden, ebenso die Bestimmung durch Titriren mit Silberlösung.

Es ist hiebei zu bemerken, dass gegen Ende der Operation gut zu schütteln ist, da sich beim blossen Schwenken des

Kolbens oder Becherglases leicht eine Kugel von zusammengeballtem Brom- (resp. Chlor-)silber bilden kann, welche noch unzersetzte Brom- (oder Chlor-)verbindung einschliesst.

Ist viel Brom zugegen, so kann man zu einer etwa vorhandenen Marke auffällen und einen abgemessenen Theil zur Bestimmung nehmen. Wenn man das gefällte Bromsilber wiegt, so fällt die Bestimmung etwas genauer aus.

Das so erhaltene Brom ist ganz rein, chlorfrei, so lange in der zu prüfenden Lösung nicht weniger Brom als 1 : 10 Chlor vorhanden war, und der Grund, aus welchem schliesslich mit etwas verdünnter Schwefelsäure kein Chlor mit übergeht, ist wohl darin zu suchen, dass aus einer sehr verdünnten Lösung einer bromhaltigen Chlorverbindung mit Permanganat und sehr verdünnter Schwefelsäure das Brom relativ viel leichter als Chlor frei gemacht wird, so dass, nachdem die Bromreste überdestillirt sind, ein sehr verdünntes Chlorwasser folgt und die so unvermeidlich mit in die Vorlage gelangte Menge Chlor analytisch nicht nachweisbar ist.

Sobald aber die zu prüfende Lösung mehr Chlor enthält, als in der erwähnten Proportion, so wird auch je nachdem mehr oder weniger Chlor mit übergerissen. Es empfiehlt sich dann auch, etwas länger zu destilliren, so dass auch das farblose Destillat theilweise in die Vorlage gelangt, und zwar um so länger, je mehr Chlor zu Brom vorhanden war.

In der so erhaltenen Lösung von Bromammonium neben etwas Chlorammonium wird das Brom am einfachsten und schnellsten durch eine erneute Trennung in der angegebenen Weise und durch Titriren bestimmt. Ein geringer Verlust von 0·2 bis 0·3$^0/_0$ erscheint dabei unvermeidlich, hingegen ist das so erhaltene Brom ganz rein.

Etwas genauer fällt in einer solchen Lösung eine indirecte Bestimmung aus, welche darin besteht, dass man aus der stark verdünnten Lösung das Brom neben einem Theil des Chlors mit einer bekannten Menge Silbernitrat ausfällt und den Niederschlag möglichst genau wiegt. Auch dann, wenn aus grossen Flüssigkeitsmengen wenige Milligramme Brom neben der hundertfachen Menge Chlor abdestillirt wurden, erhält man so noch richtige Werthe, wenn der vierte Theil des Chlors mitgefällt wird.

Das Filtriren, Auswaschen, Wiegen etc. aber bleibt immerhin umständlicher, als eine nochmalige Trennungsdestillation und Titriren.

V. Schluss.

In der vorliegenden Abhandlung wurde zuerst eine vereinfachte indirecte Methode beschrieben, welche eine quantitative Bestimmung von Chlor, Brom und Jod, wenn keines derselben in zu geringer Menge zugegen ist, mit nur zwei Wägungen ermöglicht.

Ferner behandelt die Arbeit die Löslichkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber in Lösungen von Alkalihaloiden, insbesondere von Chlornatrium. Es wurde gezeigt, dass bei den Siedepunkten solcher Lösungen im Allgemeinen 4—5mal so viel Chlor-, Brom- und Jodsilber löslich sind, als bei gewöhnlicher Temperatur und ferner von wesentlichem Einfluss auf die Löslichkeit dieser Silberverbindungen noch die Concentration der Alkalihaloidlösungen ist, da letztere in einer Verdünnung von 1 : 10 (Chlornatrium) bis 1 : 100 (Jodkalium) kaum nachweisbare Mengen der entsprechenden Silberverbindungen noch zu lösen vermögen. Im Allgemeinen zeigten sich die Differenzen zwischen Chlor und Jod sowohl in Bezug auf die Löslichkeit von Chlor- und Jodsilber, wie auch in Bezug auf das Löslichkeitsvermögen von Chlor- und Jodalkalien auf Silbernitrat, Chlorsilber etc. sehr gross, während Brom die Mitte hält. So lösen z. B. 100 *g* Chlornatrium (auch Chlorkalium) in etwa 20%iger Lösung kaum nachweisbare Mengen Jodsilber, dagegen 100 *g* Jodkalium in concentrirter Lösung gegen 90 *g* Jodsilber und in bei Siedepunkt gesättigter Lösung muthmasslich die 4—5 fache Menge oder noch mehr.

Es wurde auch darauf hingewiesen, dass Mischungen von Chlor- und Bromalkalilösungen in besonderen Verhältnissen weniger Silbernitrat lösen, als jedes dieser Salze allein, was in geringerem Grade für Brom- und Jodalkalien auch gilt.

Ferner wurde Chlorsilber mit Chlornatrium in dem Verhältniss von 1 : 20 zusammen krystallisirt erhalten, was mit Chlorkalium und Chlorammonium nicht gelang.

Es wurde dann empfohlen, dass, wenn nicht mehr Jod als ungefähr 1 : 6—7 Brom : 1000 Chlornatrium vorhanden sind, die quantitative Bestimmung des Jod als Jodsilber auszuführen, bei mehr Brom oder aber mehr Jod und beliebig viel Brom die Bestimmung als Palladiumjodür vorzuziehen ist.

Zur Trennung von Brom und Chlor wurde eine Destillation mit Permanganat und dem von White für diesen Zweck zuerst empfohlenen Aluminiumsulfat als die beste Methode befunden, wenn man einen ganz aus Glas gefertigten Apparat anwendet, das freie Brom nur mit Wasserdämpfen destillirt, dabei einen hartnäckig zurückbleibenden Bromrest durch Zusatz sehr verdünnter Schwefelsäure noch frei macht und alles Brom in verdünntem Ammon absorbirt.

II. SITZUNG VOM 14. JÄNNER 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Prof. J. Loschmidt den Vorsitz.

Die Ungarische Naturwissenschaftliche Gesellschaft in Budapest ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an ihrer fünfzigjährigen Gründungsfeier am 17. Jänner d. J. ein.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine Mittheilung von stud. med. Ludwig Mach in Prag: »Über ein Interferenzrefractometer«.

Herr Prof. Dr. Franz Mareš an der k. k. böhmischen Universität in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Zur Theorie der Harnsäurebildung im Säugethierorganismus«.

Das c. M. Herr Prof. C. Grobben in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Zur Kenntniss des Stammbaumes und des Systems der Crustaceen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Mémoires de la Société Ouralienne de Médecine à Ekatérinebourg. I^e année. Perm, 1891; 8°.

Toula, F., Der Stand der geologischen Kenntniss der Balkanländer. Ein Vortrag, gehalten auf dem IX. Deutschen Geographentage in Wien im Jahre 1891. (Mit 1 Tafel.) Berlin, 1891; 8°.

III. SITZUNG VOM 21. JÄNNER 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene »Verzeichniss der von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften herausgegebenen und derzeit vorräthigen Schriften« vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt ein Exemplar der in Ausführung des §. 60 des Unfallversicherungsgesetzes an den Reichsrath gerichteten Mittheilung, betreffend die Gebarung und die Ergebnisse der Unfallstatistik der Arbeiter-Unfallversicherungsanstalten im Jahre 1890.

Der Secretär bringt ein von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Krakau aus Anlass des Ablebens des w. M. Herrn Dr. Ernst Ritter v. Brücke eingelangtes Beileid-Telegramm, ferner ein aus dem gleichen Anlasse eingesendetes Beileidschreiben des Reale Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti in Venedig zur Kenntniss.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit von G. Jaumann, betitelt: »Absolutes Elektrometer mit Kuppelsuspension«.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz, betitelt: »Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen«, von Dr. G. Neumann.

Der Secretär legt eine Abhandlung des Privatdocenten Herrn Emil Waelsch an der k. k. deutschen technischen Hochschule in Prag: »Über die Isophoten einer Fläche bei centraler Beleuchtung« vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des Herrn Regierungsrathes Prof. G. v. Niessl in Brünn, betitelt: »Bahnbestimmung des grossen Meteores vom 2. April 1891«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bagnasco, G. G., Americae Retectio, Atlas. Monography. Palermo, 1892; 8°.

Das Verhalten des Kupfers und der Edelmetalle zu einigen Gasen und Dämpfen

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

I. Verhalten des Kupfers gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Alkoholdämpfe.

Bekanntlich wird bei der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen in das vordere Ende der Verbrennungsröhre eine Kupferspirale oder Schicht Kupferspäne gelegt, um eventuell entstandenes Stickstoffoxyd vollständig zu zersetzen. Dieses vorgelegte Kupfer kann je nach seiner Zubereitung mehr oder weniger grosse Fehler bei der Analyse verursachen.

Wie schon seit längerer Zeit bekannt und auch neuerdings[1] wieder nachgewiesen worden ist, hat Kupfer die Fähigkeit, Wasserstoff zu absorbiren, sobald es in diesem Gase erhitzt wird. Um nun die Fehler, welche durch im Wasserstoff reducirtes Kupfer bei der Analyse verursacht werden können, auszuschliessen, ist vorgeschlagen worden, das schädliche Gas durch Kohlensäure zu verdrängen.

Thudichum und Hake[2] meinen, dass Kohlensäure, über mit Wasserstoff reducirtes, rothglühendes Kupfer geleitet, aus diesem allen Wasserstoff vollständig verdränge.

---

[1] G. Neumann und F. Streintz, Monatshefte f. Chemie. 1891.

[2] Thudichum und Hake, Jahresbericht f. Chemie 29, 1876 S. 966.

Vortmann[1] scheint ähnlicher Ansicht zu sein. Ich habe nun gefunden, dass Kohlensäure nicht allen Wasserstoff verdrängt, ausserdem aber noch den Nachtheil hat, dass sie selbst ganz oder zersetzt vom Kupfer aufgenommen wird.

Eine 29 *g* schwere Spirale von Kupferdrahtnetz wurde in einer Verbrennungsröhre im Wasserstoffstrom ausgeglüht. Die Reinigung dieses und der ferner angewendeten Gase und auch die sonstige Anordnung war dieselbe wie bei den Versuchen über das Verhalten des Bleis und anderer Metalle.[2] Die Reduction dauerte verschieden lange Zeit. Alsdann wurde der überschüssige Wasserstoff durch Kohlensäure verdrängt. Dies geschah durch Gas, welches aus ausgekochtem Marmor und möglichst luftfreier Salzsäure bereitet war. Die Kohlensäure wurde gereinigt mit Wasser, Silbernitrat-Bimsstein, Schwefelsäure-Bimsstein und durchströmte dann dasselbe U-Rohr mit Perlen und Phosphorpentoxyd, durch welches der Wasserstoff gegangen war. Dieser Reinigungsapparat war vor dem Versuch vollständig mit Kohlensäure gefüllt. Ein Hahn vor dem letztgenannten U-Rohr sperrte das System von dem übrigen Apparat ab. Das Einleiten der Kohlensäure geschah in verschiedener Weise. Das Kupfer wurde entweder längere Zeit in der Kohlensäure erwärmt und dann darin erkaltet, oder es wurde ohne weiteres Erhitzen in der Kohlensäure abgekühlt.

In die kalte Röhre trat alsdann zur Verdrängung der überschüssigen Kohlensäure Stickstoff. Auch die Dauer des Einleitens dieses Gases wurde variirt.

Hierauf wurde das Rohr mit der Kupferspirale an eine Verbrennungsröhre mit ausgeglühtem und noch erhitztem Kupferoxyd gefügt und die Gase durch gewogene Chlorcalciumröhren und einen Geissler'schen Kaliapparat geleitet. Nur wenn diese nicht an Gewicht zunahmen, wurde reiner Sauerstoff durch die Röhren geschickt, die Spirale wieder erhitzt und die Verbrennungsproducte wie bei der Elementaranalyse in Chlorcalciumröhren und einem Kaliapparat aufgefangen.

---

[1] Vortmann, Anleitung z. chem. Analyse org. Stoffe. 1889, S. 49.
[2] L. c.



Bei vier Versuchen wurden stets Wasser- und Kohlensäurebildung nachgewiesen.

1. 29 *g* Kupfer lieferten bei $1^1/_2$stündigem Glühen im Wasserstoffstrom, $^3/_4$stündigem Erhitzen und Erkaltenlassen in Kohlensäure, $^3/_4$stündiger Einwirkung von Stickstoff und Verbrennen 0·0079 *g* Wasser oder 0·00088 *g* Wasserstoff und 0·0196 *g* Kohlensäure oder 0·00535 *g* Kohlenstoff. Dieses berechnet sich bei einer Analyse mit 0·2 Substanz auf 0·44% Wasserstoff und 2·7% Kohlenstoff oder bei einer gewöhnlichen Kupferspirale von 15 *g* auf 0·22% Wasserstoff und 1·4% Kohlenstoff.

2. 29 *g* Kupfer wurden 3 Stunden in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht und eben so lange in Kohlensäure erhitzt, dann nach dem Erkalten 20 Minuten lang Stickstoff ausgesetzt und im Sauerstoffstrom erhitzt. Es wurden 0·0040 *g* Wasser mit 0·00045 *g* Wasserstoff und 0·0055 *g* Kohlensäure mit 0·0015 *g* Kohlenstoff gefunden. Diese berechnen sich bei 0·2 *g* Substanz auf 0·22% Wasserstoff und 0·75% Kohlenstoff und bei einer 15 *g* schweren Spirale auf 0·11% Wasserstoff und 0·37 Kohlenstoff.

3. 29 *g* Kupfer wurden 35 Minuten in Wasserstoff erhitzt und ferner 75 Minuten lang heisser Kohlensäure ausgesetzt. Bis zum Erkalten verstrichen 15 Minuten. Alsdann wurde die Kohlensäure durch 25 Minuten andauerndes Überleiten von Stickstoff über das Metall vertrieben. Die Chlorcalciumröhren hatten 0·0066 *g* Wasser mit 0·00073 *g* Wasserstoff, der Kaliapparat 0·0073 *g* Kohlensäure mit 0·00199 *g* Kohlenstoff aufgenommen. Für 0·2 *g* Substanz berechnet sich dieses auf 0·37% Wasserstoff und 1·00% Kohlenstoff und bei 15 *g* Kupfer auf 0·18% Wasserstoff und 0·5% Kohlenstoff.

4. 29 *g* Kupfer wurden schliesslich 30 Minuten lang im Wasserstoff erwärmt, sofort in Kohlensäure abgekühlt und nach 30 Minuten ebensolange Stickstoff darüber geleitet. Das während der Verbrennung aufgefangene Wasser betrug 0·00114 *g* mit 0·000127 Wasserstoff und die Kohlensäure 0·0089 *g* mit 0·00243 *g* Kohlenstoff, also für 0·2 *g* Substanz 0·63% Wasserstoff und 1·21% Kohlenstoff und für 15 *g* Kupfer 0·31% Wasserstoff und 0·60% Kohlenstoff.

Es ist aus diesen Versuchen ersichtlich, dass mit der Dauer der Einwirkung von Kohlensäure der Wasserstoffgehalt im Kupfer abnimmt. Eine Gesetzmässigkeit in der Aufnahme von Kohlenstoff ist nicht zu erkennen.

Diese Fehler für Wasserstoff und Kohlenstoff werden bei der Analyse bei weitem geringer, da das Kupfer nur schwach erhitzt wird.

In vielen Laboratorien ist es Brauch, die Kupferspiralen mit Alkohol zu reduciren und dann zu trocknen. Es wird theils Methylalkohol, theils Äthylalkohol benutzt. Auch variiren die Temperaturen beim Trocknen zwischen 100° und 220°. Ich habe auch derartig und ferner durch Leuchtgas reducirtes Kupfer untersucht.

Das Reduciren geschah durch Einführen der im Gebläse ausgeglühten, noch heissen Spiralen in eine Proberöhre mit dem betreffenden Alkohol. Die angewendeten Alkohole waren gereinigt und frisch destillirt. Die Resultate dieser Versuche sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Gewicht des Kupfers in Gramm	Wasser in Gramm	Wasserstoff in Gramm	Auf 0·2 g Substanz bezogen		Kohlensäure in Gramm	Kohlenstoff in Gramm	Auf 0·2 g Substanz bezogen		Reductionsmittel	Trockentemperatur	Dauer des Trocknens	Bemerkungen
				und auf 15 g Kupfer				und auf 15 g Kupfer			Stunden	
19·91	0·0020	0·00022	0·11%	0·08%	0·0045	0·00123	0·61%	0·45%	CH_3OH	112°	1½	
19·91	0·0024	0·00027	0·13	0·10	0·0036	0·00098	0·49	0 38	CH_3OH	112°	1¼	
19·91	0·0010	0·00011	0·06	0·04	0·0057	0·00155	0 77	0·58	C_2H_5OH	222°	2	
19·91	0·0090	0·0010	0·50	0·38	0·0002	0·00005	0·03	0·02	C_2H_5OH	220°	2	Nach dem Trocknen wurde die Spirale durch eine Bunsenbrennerflamme gezogen.
19·91	0·0067	0·00075	0·37	0·28	0·0090	0·0025	0·13	0·10	C_2H_5OH	210°	3	Vordere Hälfte der Spirale im Gebläse erhitzt.
19·91	Bestimmung misslungen				0·0098	0·0027	0·13	0·10	C_2H_5OH	200—210°	3	
19·91	0·0110	0·00122	0·61%	0·46%	0·0117	0·0032	0·16	0·12	Leuchtgas[1]			
19·91	0·0017	0·0002	0·10	0·05	0·0034	0·00091	0·45	0·23	C_2H_5OH	210°	1½	Wie org. Substanz im Kopfer'schen Ofen verbrannt.

[1] Das Leuchtgas wurde mit alkalischer Bleilösung und concentrirter Schwefelsäure gewaschen. Die Kupferspirale erkaltete im Leuchtgas und dieses Gas wurde durch Stickstoff verdrängt.

Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Spiralen niemals frei von Wasserstoff und Kohlenstoff waren. Wenngleich einerseits diese Zahlen beweisen, dass die beim Reduciren nach obigen Methoden aufgenommenen Quantitäten Wasserstoff und Kohlenstoff meist nur in die erlaubten Fehlergrenzen bei Analysen fallen, so ist es anderseits wünschenswerth, auch derartige Fehler zu vermeiden. Da die Brauchbarkeit des nach Hempel[1] dargestellten Kupfers angezweifelt wird und das Silber, welches Stein[2] zur Analyse stickstoffhaltiger Substanzen vorschlägt, nicht immer, wie Calberla[3] meint, Stickstoffoxyd vollständig zerlegt, sind erneute Untersuchungen über diesen Gegenstand nothwendig.

II. Verhalten der Edelmetalle gegen Sauerstoff.

Das Verhalten des Sauerstoffs zu den Edelmetallen wurde in ähnlicher Weise beobachtet, wie es bei den obenbeschriebenen Versuchen zur Verdrängung des Wasserstoffs durch Kohlensäure geschah. Auch wurde dazu der nämliche Apparat benutzt.

Die Elemente, welche der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt wurden, waren dieselben, welche mir schon früher für die Untersuchung des Occlusionsvermögens für Wasserstoff gedient hatten (l. c.).

Die Metalle wurden in reinem Sauerstoff mehrere Stunden lang geglüht und dann vor das glühende Occlusionsrohr zwei Chlorcalciumröhren und ein Kaliapparat als Blasenzähler gelegt. Sobald diese Röhren nach je $^1/_2$stündigem Gasdurchleiten und Verdrängen des Sauerstoffs mit trockener Luft nicht mehr an Gewicht zunahmen, wurde das Metall in dem Gase abgekühlt und letzteres durch reinen Stickstoff verdrängt. Der Stickstoff wurde gleichfalls eine halbe Stunde lang durch die Metall enthaltende Röhre geführt. Als dann dieser Stickstoff durch gereinigten Wasserstoff verdrängt und das Metall erhitzt wurde, beschlug sich das Occlusionsrohr an seinen kalten Stellen mit Wasserdampf. Der Wasserdampf wurde von dem warmen

[1] Hempel, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1878 (17), S. 414.
[2] Stein, Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1869 (8), S. 83.
[3] Calberla, Journal f. prakt. Chemie, 1868 (104), p. 232.

Wasserstoff in die Chlorcalciumröhren geführt, nach einer Stunde der Wasserstoff wieder durch Stickstoff verdrängt, indem auch gleichzeitig das Metall sich abkühlte, und dann die vom Apparat losgelösten U-Röhren mit Luft gefüllt. Nachdem die Chlorcalciumröhren gewogen worden waren, wurde nochmals das Occlusionsrohr mit Wasserstoff gefüllt erhitzt, Stickstoff eingeleitet, abgekühlt und die Chlorcalciumröhren wieder gewogen. Dies geschah so oft, wie noch eine Gewichtszunahme zu constatiren war, also so lange, bis aller am Metall haftende Sauerstoff verbrannt war.

Einige Vorversuche, bei denen mit der leeren Occlusionsröhre genau so, wie eben beschrieben worden ist, gearbeitet wurde, zeigten, dass sich kein Wasser bildete.

Silber.

Gefrittetes Silber lieferte unter obigen Verhältnissen 0·0144 *g* Wasser mit 0·0128 *g* oder 8·93 cm^3 Sauerstoff. Dieses berechnet sich für 23·12 *g* Silber vom specifischen Gewichte 10·53, also 2·19 cm^3 auf das 4·09fache Volumen.

Bei einem ebenso ausgeführten zweiten Versuche wurden von demselben Quantum Silber also 2·19 cm^3 0·0192 *g* Wasser erzeugt. Daraus berechnen sich 0·01706 *g* oder 11·90 cm^3 Sauerstoff oder das 5·43fache Volumen des angewandten Metalls.

Die Fähigkeit des Silbers, im geschmolzenen Zustande viel Sauerstoff aufzunehmen, ist allgemein bekannt. Graham [1] fand beim Erhitzen des gefritteten Metalls auf 200° das 6·15- bis 7·4fache Volumen absorbirt, beim Blattsilber nur das 1·37fache Volumen. Silberdraht nimmt beim Glühen im Sauerstoff das 0·745fache, in der Luft nur das 0·545fache Volumen auf. Diese Resultate Graham's stimmen viel besser zu meinen Beobachtungen, als die, welche er beim Wasserstoff fand.

Gold.

Wurde Gold ebenso wie das Silber behandelt, so ergab die Untersuchung für 9·76 *g* Metall vom specifischen Gewicht

[1] Graham, Jahresbericht f. Chemie, 19, 1866, S. 606 ff.

19·32 oder für 0·505 *cm*³ 1. 0·0267 *g* Wasser mit 0·02373 *g* oder 16·56 *cm*³ Sauerstoff, also das 32·78fache Volumen; 2. 0·0395 *g* Wasser, welchem 0·0351 *g* oder 24·49 *cm*³ Sauerstoff entsprechen, mit das 48·49fache Volumen.

Graham spricht dem Gold die Fähigkeit, Sauerstoff zu occludiren, ab, indem er sagt: »Merkwürdig ist die Indifferenz des Goldes zum Sauerstoff, welche im Gegensatz steht zu dem Vermögen des Silbers, dieses Gas einzuschliessen.«

Ein Grund für die Verschiedenheit unserer Beobachtungen könnte vielleicht darin liegen, dass wir möglicherweise nicht die gleichen Temperaturen beim Versuch anwendeten. Graham gibt die Temperatur nicht näher an, ich verwendete solche von circa 450°, wie sich dies aus den allerdings nicht ganz genauen Beobachtungen ergibt, welche am Ende dieser Mittheilung beschrieben werden.

Platin.

Platin soll nach Graham[1] beim Erhitzen im Sauerstoff, nach Wilm[2] beim Glühen in der Luft nichts von dem erstgenannten Gas aufnehmen. Meine Versuche haben übereinstimmend mit Döberreiner[3] und von Pelouze und Frémy[4] gezeigt, dass bei hoher Temperatur ziemlich grosse Quantitäten Sauerstoff von dem Metall verschluckt werden. Die Angabe Wilms mag darin ihre Erklärung finden, dass er nicht wie ich reinen Sauerstoff anwendete. Die Mittheilung Grahams aber ist mir in keiner Weise erklärlich. Döberreiner gibt an, Platin occludire, falls es vorher mit Ameisensäure behandelt war, das 250fache des eigenen Volumens. Nach Pelouze und Frémy werden sogar 745 Volumen Sauerstoff aufgenommen. Ich fand pro Kubikcentimeter 63—77 *cm*³ absorbirten Sauerstoff.

Es wurden 9 24 *g* Platin, welche als Mohr bei der Wasserstoffocclusion schon ihre Schuldigkeit gethan hatten, also 0·43 *cm*³ (spec. Gew. 21·50) mit Sauerstoff behandelt und

---

[1] Graham, l. c.

[2] Wilm, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 1882 (15), 2225 b.

[3] Döberreiner und Pelouze und Frémy, Fehling, Handwörterbuch f. Chemie, 1874, I., S. 27.

verbrannt. 1. Wurden 0·0535 *g* Wasser oder 0·04755 *g*, also 33·17 *cm*³ Sauerstoff erzeugt; 2. 0·0438 *g* Wasser, von denen 0·03892 *g* oder 27·15 *cm*³ Sauerstoff sind. Diese Resultate berechnen sich auf das 77·14- und 63·14fache Volumen des gebrauchten Metalls.

Palladium.

Die widersprechenden Ansichten Graham's einerseits und Kane's[1] und Wilm's anderseits über die Fähigkeit des Palladiums, Sauerstoff aufzunehmen, veranlassten mich gleichfalls, diesen Gegenstand zu untersuchen. Kane, welcher zuerst Palladiumsuboxyd dargestellt hat, vermuthete, dass die Dunkelfärbung des Palladiums beim Glühen an der Luft von gebildeten Pd_2O herrühre. Wilm fand bei bis zum constanten Gewicht im Luftstrom erhitzten Palladium eine Zunahme, welche mit Sicherheit die Existenz von Pd_2O annehmen lässt. Nach Graham soll Palladium keinen Sauerstoff aufnehmen.

Meine Untersuchung, die wieder mit reinem Sauerstoff geschah, spricht für die Angabe Wilm's, denn 11·15 *g* Palladium lieferten 0·9929 *g* Wasser oder 0·8825 *g* Sauerstoff. Es waren also vor der Verbrennung in der Röhre 11·15+0·8825 *g* Substanz und hievon 7·33% Sauerstoff. Pd_2O entsprechen 6·99% Sauerstoff, also ist bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Palladium Palladiumsuboxyd entstanden.

Der Umstand, dass sich beim Glühen der mit Sauerstoff erhitzten Metalle Gold und Platin im Wasserstoffstrom Wasser bildet, nach Graham's Angaben aber kein Sauerstoff aus den so behandelten Elementen evacuirt werden kann, lässt den Schluss, jene Metalle haben die Fähigkeit, sich bei einer Temperatur von circa 450° in einer Sauerstoffatmosphäre zu oxydiren, nicht unberechtigt erscheinen. Die Angabe Döberreiner's, wonach das 250fache Volumen (wahrscheinlich abgerundete Zahl) Sauerstoff vom Platin aufnehmen, berechnet sich auf das mit Sauerstoff verbundene Metall zu 3·05%; Pt_2O verlangt 3·85% Sauerstoff. Die Zahlen von Pelouze und Frémy stimmen fast auf eine Verbindung Pt_2O_3.

---

[1] Kane, Berzeliu's Jahresbericht, 24, S. 146.

Die Temperaturbestimmung während der Occlusion, welche, wie schon mitgetheilt ist, auf absolute Genauigkeit keinen Anspruch macht und nur desshalb ausgeführt wurde, damit ein Vergleich mit den Resultaten anderer, die Temperaturen angeben, möglich sei, geschah in folgender Weise: Es wurde von einer Verbrennungsröhre von ungefähr den Dimensionen der Occlusionsröhre, die zu einer langen, stumpfwinkelig niedergebogenen Capillaren ausgezogen war, die Capacität ermittelt und dann die trockene Röhre längere Zeit der Hitze ausgesetzt, welche bei der Occlusion in Verwendung kam, zugeschmolzen und abgekühlt. Wenn nun ein kurzes Stück der Capillaren unter ausgekochtem Wasser abgebrochen wurde, so füllte sich die Röhre zum grössten Theil mit dieser Flüssigkeit. Ihre Gewichtszunahme gestattet einen Schluss auf die Gasmenge, welche sich bei der zu bestimmenden Temperatur auf das Volumen der ganzen Röhre ausgedehnt hatte, und hieraus konnte in bekannter Weise die Temperatur ermittelt werden.

In zwei verschiedenen Versuchen wurde gefunden 491° und 454°.

Diese Temperaturunterschiede erklären sich dadurch, dass die erste Bestimmung abends, also bei höherem Gasdruck geschah, als die zweite, welche am Tage ausgeführt wurde. Zwischen beiden Angaben werden die Hitzegrade liegen, welche bei der vorstehend beschriebenen Arbeit gebraucht wurden, da dieselbe theils bei Tage, theils abends, theils nachts ausgeführt wurde.

Die Temperaturmessungen wurden controlirt, indem Zink und Antimon ebenso wie bei den Occlusionsversuchen erhitzt wurden. Zink schmolz leicht, Antimon schwer. Da Zink bei 412—433° schmilzt, Antimon bei 432—450°, ist anzunehmen, dass die angewendete Temperatur circa 450° war.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

IV. SITZUNG VOM 4. FEBRUAR 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII (October 1891), Abth. II. a des 100. Bandes der Sitzungsberichte, ferner das Heft X (December 1891) des 12. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt eine Abbildung der Wallebene Petavius des Mondes, zwanzigfach vergrössert nach der Lick-Aufnahme vom 31. August 1890, in photographischer Copie nach seiner Originalzeichnung von 12:15 *cm* Grösse.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine im ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien von Herrn E. Murmann ausgeführte Untersuchung: »Über einige Derivate des α-Phenylchinolins«.

Herr Prof. Dr. A. Grünwald in Prag übersendet die empirisch-inductive Abtheilung des I. Theiles der in den akademischen Anzeigern Nr. IX und XIX vom 17. April und 9. October 1890 besprochenen Abhandlung: »Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.«

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Die goniometrischen Functionen complexer Winkel« und
2. »Imaginäre Kegelschnitte«, beide Arbeiten von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsrealschule im III. Bezirk, Wien.
3. »Die Theorie der Construction des lenkbaren Luftschiffes«, von Dr. Alois Herman, königl. Gerichtsadjunct zu Gospic in Croatien.

Herr Prof. Dr. A. Adamkiewicz übersendet eine sechste Mittheilung zu seinen »Untersuchungen über den Krebs.«

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine dritte vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben.«

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht den ersten vorläufigen Bericht des Herrn Prof. G. Haberlandt, welcher sich gegenwärtig mit Unterstützung der kaiserl. Akademie zum Zwecke botanischer Untersuchungen in Buitenzorg auf Java aufhält.

Ferner überreicht Herr Prof. Wiesner eine Abhandlung des Herrn Hugo Zukal, betitelt: »Über den Zellinhalt der Schizophyten.«

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Goldschmiedt und Dr. R. Jahoda in Prag: »Über die Ellagsäure.«

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht folgende zwei Abhandlungen:

1. »Isodynamische und metaharmonische Gebilde«, von Prof. Dr. Jan de Vries in Kampen.
2. »Nachweis linearer Mannigfaltigkeiten beliebiger Dimension in unserem Raume, lineare Complexe und Strahlensystem in denselben«, von Herrn Konrad Zindler in Graz.

Der Secretär überreicht eine Abhandlung des Herrn Gejza v. Bukowski in Wien unter dem Titel: »Die geo-

logischen Verhältnisse der Umgebung von Balia-Maaden im nordwestlichen Kleinasien (Mysien)«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Lendenfeld, R. v., Die Spongien der Adria. I. Die Kalkschwämme. (Mit 8 Tafeln und 1 Textfigur.) Leipzig, 1891; 8°.

Royal Society of London, Catalogue of Scientific Papers (1874—1883). Compiled by the Royal Society of London. Vol. IX. London, 1891; 4°.

Über die Ellagsäure

von

Prof. **Guido Goldschmiedt** und Dr. **Rud. Jahoda** in Prag.

Vor Kurzem hat Zölffel[1] eine Arbeit »Über die Gerbstoffe der Algarobilla und Myrobalanen« veröffentlicht, in welcher auch Versuche über die Ellagsäure mitgetheilt werden, die der genannte Forscher aus der in den beiden Gerbstoffen vorkommenden Ellagengerbsäure durch Wasserabspaltung erhalten hat.

Zölffel sind die vor mehr als zwölf Jahren von Barth und Goldschmiedt[2] publicirten umfangreichen Arbeiten, die zur Aufstellung einer Structurformel der Ellagsäure führten, augenscheinlich unbekannt geblieben, denn er schlägt, ohne selbst genügendes experimentelles Materiale zu liefern, für dieselbe eine andere Formel vor, die ihn zwar selbst nicht befriedigt und er spricht gleichzeitig den Wunsch aus, es möge durch künftige Untersuchungen die Structur der Ellagsäure endgiltig festgestellt werden, eine Formel, welche aber mit den Resultaten der Studien von Barth und Goldschmiedt nicht im Einklange steht. Wir wollen auf eine nähere Discussion dieser Formel aus den angeführten Gründen daher nicht eingehen, möchten aber doch darauf hinweisen, dass uns eine Verknüpfung von zwei Gallussäuremolekülen,

---

[1] Archiv der Pharmacie, 1891, Heft 2.

[2] Über die Reduction der Ellagsäure durch Zinkstaub, Wiener Akad. Ber., Bd. LXXVII, und Ber. der deutsch. chem. Gesellsch, XI, 846.

Studien über die Ellagsäure, Wiener Akad. Ber., LXXIX, und Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 1237.

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} COOH \\ (OH)_2 \\ O \searrow \end{array} \right. \quad > O \qquad C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \swarrow \\ (OH)_3 \end{array} \right.$$

Ellagengerbsäure

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ OH \\ O \searrow \end{array} \right. \quad > O \quad O \qquad C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CO \swarrow \\ OH \\ O \end{array} \right.$$

Ellagsäureanhydrid,

wie sie Zölffel in der Ellagengerbsäure und auch in der Ellagsäure annimmt, überhaupt eine höchst unwahrscheinliche zu sein scheint und dass uns für eine ähnliche Atomgruppirung kein Analogon bekannt ist.

Bezüglich des Wassergehaltes gelangt Zölffel zu denselben Resultaten, die seinerzeit Barth und Goldschmiedt erhalten hatten, dass nämlich der bei 100° getrockneten Substanz die Formel $C_{14}H_6O_8$ und nicht $C_{14}H_8O_9$ zukommt, wie von anderer Seite behauptet wurde.

Es wurde ferner ein Acetylderivat der Ellagsäure dargestellt, dessen Analyse in Übereinstimmung mit früheren Angaben von H. Schiff[1] zu dem Resultate führte, dass eine Tetraacetylellagsäure vorläge. Barth und Goldschmiedt hatten hingegen ein Acetylderivat dargestellt, das einen Procentgehalt an Acetyl hatte, welches dem von der Pentaacetylellagsäure geforderten sehr nahe kam, so dass sie sich in folgender Weise äusserten: »Es geht aus diesen Daten allerdings nicht mit Sicherheit hervor, dass das Acetylproduct $5(C_2H_3O)$ enthalte, doch scheint uns dies immerhin wahrscheinlicher, als dass deren nur vier vorhanden seien.«

Es war nun durchaus nicht ausgeschlossen, dass seinerzeit Schiff und neuerdings Zölffel thatsächlich ein Tetra-, während Barth und Goldschmiedt ein Pentaacetylderivat in Händen hatten, denn während Schiff bei 100° getrocknete und wie er meint, noch Ein Molekül Wasser enthaltende Ellagsäure mit Essigsäureanhydrid auf 150° erhitzte, Zölffel die beiden Substanzen in einer Druckflasche bei Wasserbadtemperatur

[1] Liebig's Annalen, 180, Seite 80.

auf einander einwirken liess, haben Barth und Goldschmiedt die Acetylirung nach Liebermann unter Anwendung von wasserfreiem, essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid durchgeführt und zwei Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht. In der That hat auch Schiff,[1] als er bei 180° im zugeschmolzenen Rohre operirte, ein Acetylderivat erhalten, das bei der Analyse zwar nicht die von einem Pentaderivate geforderte, doch immerhin eine Zahl lieferte, welche um 1 Procent Acetyl mehr betrug, als einem Tetraacetylproducte entspricht.

Wenn also auf diesen Gegenstand nun wieder zurückgekommen wird, so geschieht dies selbstverständlich nicht, um zu untersuchen, ob Schiff und jetzt Zölffel eine Tetra- oder eine Pentaacetylellagsäure in Händen hatten, sondern um endgiltig zu entscheiden, ob überhaupt sich die Existenz von fünf Hydroxylen in der Ellagsäure, wie sie diejenige der beiden von Barth und Goldschmiedt aufgestellten Structurformeln fordert, welche sie als die wahrscheinlichere betrachteten, mit Sicherheit nachweisen lässt.

Es wurde durch 30stündiges Kochen trockener Ellagsäure ($C_{14}H_6O_8$) und wasserfreien, essigsauren Natrons mit einem grossen Überschusse von Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat dargestellt. Das Product wurde durch anhaltendes Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt und schliesslich bei 100° getrocknet. Es unterschied sich durch nichts von jenem Präparate, welches früher Barth und Goldschmiedt bereitet hatten.

Wir haben nun neuerdings an diesem Präparate eine grössere Anzahl von Acetylbestimmungen gemacht, wobei wir uns verschiedener Methoden bedienten. Zunächst wurde das Verfahren benützt, welches auch Barth und Goldschmiedt verwendet hatten, nämlich Verseifung des Acetylproductes mit Barytwasser, Ausfällung des überschüssigen Barythydrates mit Kohlensäure und Bestimmung des gelösten Bariums als Sulfat.

I. 0·4673 *g* Substanz gaben 0·5200 *g* schwefelsaures Barium.
II. 0·4276 *g* Substanz gaben 0·4788 *g* schwefelsaures Barium.

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 2, Seite 1533.

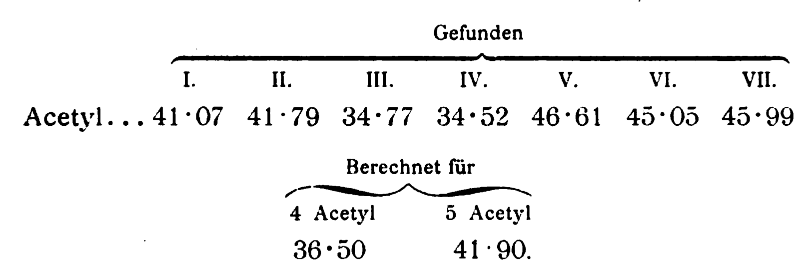
Bestimmungen, welche nach der Methode von H. Schiff durch Verseifung mit Magnesia genau nach der Vorschrift[1] des genannten Autors ausgeführt worden sind, ergaben nachstehendes Resultat:

III. 0·3520 *g* Substanz gaben 0·1580 *g* $Mg_2P_2O_7$,
IV. 0·6117 *g* Substanz gaben 0·2725 *g* $Mg_2P_2O_7$.

Schliesslich wurde auch mit aus Natrium bereiteter Natronlauge verseift und in gleicher Weise operirt, wie es Zölffel gethan, d. h. die Essigsäure nach Zusatz von Phosphorsäure unter Anwendung des Stutzer'schen Aufsatzes im Wasserdampfstrom abgetrieben und im Destillate durch Titration mit Normallauge (1 cm^3 = 0·003598 *g* Acetyl) und Phenolphtaleïn bestimmt:

V. 0·3288 *g* Substanz verbrauchten 42·6 cm^3 Lauge.
VI. 0·3634 *g* Substanz verbrauchten 45·5 cm^3 Lauge.
VII. 0·5789 *g* Substanz verbrauchten 74·0 cm^3 Lauge.

In 100 Theilen



	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Acetyl...	41·07	41·79	34·77	34·52	46·61	45·05	45·99

Berechnet für	
4 Acetyl	5 Acetyl
36·50	41·90.

Diese aus einer grösseren Anzahl von Analysen mit ähnlichen Resultaten mitgetheilten Zahlen zeigen, dass diese Methoden für die Acetylverbindung der Ellagsäure nicht brauchbar sind.

Bei der Verseifung mit Barythydrat ist der Umstand auffallend, dass man, namentlich bei Anwendung concentrirteren Barytwassers, eine mehr oder weniger gefärbte Lösung von essigsaurem Barium erhält, woraus zu schliessen ist, dass ellagsaures Barium oder Zersetzungsproducte der Ellagsäure,

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., XII, 1531.

die Barium binden, in Lösung gehen. Wir haben uns auch durch besondere Versuche davon überzeugt, dass in extremen Fällen das Resultat der Acetylbestimmung noch um mehrere Procent höher ausfallen kann, als bei den angeführten Analysen. Es ist daher wohl nur einem Zufalle zuzuschreiben, dass Barth und Goldschmiedt seinerzeit Zahlen erhielten, die die Gegenwart von fünf Acetylen wahrscheinlich machten.

Die in so vielen Fällen vorzügliche Magnesiamethode lässt, wie wir jetzt in Übereinstimmung mit Barth und Goldschmiedt wieder fanden, bei der Acetylellagsäure ebenfalls im Stiche; wiewohl wir Schiff's Vorschrift aufs Genaueste einhielten, erhielten wir doch stets selbst für vier Acetyle viel zu niedere Werthe.

Das von Zölffel angewendete Verfahren leidet an einem principiellen Fehler. Da wir in allen Fällen viel zu hohe Zahlen fanden, versuchten wir, reine Ellagsäure unter den gleichen Umständen mit Phosphorsäure zu destilliren. Es wurde kein saures Destillat erhalten. Wenn aber dasselbe Präparat zuerst mit Natronlauge behandelt worden war, so war das Destillat in jedem Falle sauer, und zwar im extremsten der beobachteten Fälle entsprechend 9·7% Acetyl. Diese Erscheinung ist jedesfalls auf eine partielle Zersetzung der Ellagsäure zurückzuführen, da wir auch bei diesen Versuchen alle Vorsichtsmassregeln, die Zölffel angibt, in Anwendung brachten. Es ist selbstverständlich, dass wir uns auch davon überzeugten, dass die Phosphorsäure für sich allein kein saures Destillat gab. Erwähnt sei auch, dass wir bei Anwendung von Tropäolin als Indicator wohl niederere Zahlen erhielten, als mit Phenolphtaleïn (44·75 und 42·37), aber wenig übereinstimmende.

Wir glaubten die Sache nun nicht weiter verfolgen zu sollen; es genügte uns das reiche Versuchsmateriale, um bestimmt behaupten zu können, dass die Frage nach der Anzahl der Hydroxylgruppen in der Ellagsäure durch die Analyse der Acetylverbindung gewiss nicht gelöst werden könne und wir haben es daher versucht, dieselbe auf anderem Wege zur Entscheidung zu bringen.

Trockene Ellagsäure wurde zu diesem Zwecke mit einem grossen Überschusse von Benzoylchlorid in einem offenen lang-

halsigen Kölbchen durch mehrere Stunden gekocht. Schon bei 100° macht sich eine lebhafte Reaction bemerbar, indem reichlich Salzsäuredämpfe entweichen. Die Ellagsäure löst sich bei Anwendung genügender Mengen Benzoylchlorid vollständig auf. Nach dem Erkalten wird die dunkel gefärbte Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand mit absolutem Äther gewaschen. Schliesslich wurde das Reactionsproduct, um die letzten Spuren von Benzoesäure zu entfernen, noch einige Stunden im Soxleth'schen Extractionsapparate mit Äther behandelt.

Das neue Benzoylproduct bildet ein gelblichweisses, sehr lockeres Pulver, das sich unter dem Mikroskope als vollkommen homogen krystallinisch erweist. Es ist im Aussehen wesentlich verschieden von der Ellagsäure und schmilzt, zum Unterschiede von dieser, leicht auf dem Platinbleche.

Die nachstehend angeführten Analysen der Substanz beziehen sich auf bei 120° getrocknete Präparate von sechs verschiedenen Darstellungen und führten übereinstimmend zu dem Resultate, dass vier Benzoyle in das Molekül der Ellagsäure eingetreten sind:

I. 0·1535 *g* Substanz gaben 0·3967 *g* Kohlensäure und 0·0447 *g* Wasser.

II. 0·1580 *g* Substanz gaben 0·4072 *g* Kohlensäure und 0·0459 *g* Wasser.

III. 0·2305 *g* Substanz gaben 0·5903 *g* Kohlensäure und 0·0675 *g* Wasser.

IV. 0·2140 *g* Substanz gaben 0·5520 *g* Kohlensäure und 0·0603 *g* Wasser.

V. 0·2400 *g* Substanz gaben 0·6200 *g* Kohlensäure und 0·0660 *g* Wasser.

VI. 0·2225 *g* Substanz gaben 0·5720 *g* Kohlensäure und 0·0615 *g* Wasser.

VII. 0·1805 *g* Substanz gaben 0·4665 *g* Kohlensäure und 0·0565 *g* Wasser.

VIII. 0·2188 *g* Substanz gaben 0·5626 *g* Kohlensäure und 0·0627 *g* Wasser.

IX. 0·2051 *g* Substanz gaben 0·5234 *g* Kohlensäure und 0·0680 *g* Wasser.

X. 0·2052 *g* Substanz gaben 0·5238 *g* Kohlensäure und 0·0595 *g* Wasser.

XI. 0·2212 *g* Substanz gaben 0·5618 *g* Kohlensäure und 0·0650 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C....	70·45	70·28	69·83	70·34	70·45	70·11	70·48
H....	3·23	3·22	3·25	3·13	3·05	3·07	3·47

	Gefunden			
	VIII.	IX.	X.	XI.
C....	70·12	69·59	69·61	69·65
H....	3·18	3·68	3·22	3·26

	Gefunden im Mittel	Berechnet für	
		4 Benzoyl	5 Benzoyl
C.....	70·08	70·19	71·53
H.....	3·25	3·06	3·16

Das Tetra-Benzoylproduct wurde nun, um zu sehen, ob es noch ein Benzoyl aufnehmen werde, mit einem grossen Überschusse von Benzoylchlorid in ein Rohr eingeschlossen und durch fünf Stunden im Kanonenofen auf 295—300° erhitzt. Beim Öffnen des erkalteten Rohres zeigte sich kein Druck, der krystallinische Inhalt wurde wie bei den früheren Darstellungen gereinigt und zur Analyse bei 120° getrocknet.

0·2409 *g* Substanz gaben 0·6124 *g* Kohlensäure und 0·0682 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für 4 Benzoyle
C........	69·33[1]	70·19
H........	3·14	3·06

[1] Diese Analyse, sowie die weiter oben sub IX., X. und XI. aufgeführten wurden mit einer Substanz ausgeführt, die nach meiner Übersiedlung nach Prag mit in dem dortigen Universitätslaboratorium vorgefundenen Benzoy-

Es war also selbst unter diesen Umständen ein fünftes Benzoyl nicht in das Molekül der Ellagsäure eingefügt worden und es erscheint demnach, nach dem Ausfalle der vorliegenden Untersuchungen, als im höchsten Grade wahrscheinlich, dass in der Ellagsäure selbst nur vier Hydroxyle enthalten sind und nicht fünf, wie seinerzeit Barth und Goldschmiedt eher anzunehmen geneigt waren.

Auf Grund ihrer Untersuchungen und mit Berücksichtigung der Thatsache, dass die Ellagsäure durch verschiedene Reactionen aus Gallussäure gebildet wird, haben Barth und Goldschmiedt zwei Structurformeln für die Ellagsäure discutirt:

I.

$$OC\left\langle\begin{array}{l} \overset{H}{C_6}(OH)_3 \\ \;|\; (OH)_2 \\ \;|\;\; \diagup O \\ C_6\Big\langle \;\;| \\ \quad\; CO \end{array}\right.$$

II.

$$OC\left\langle\begin{array}{c} C_6 \\ | \\ C_6 \end{array}\right\rangle \begin{array}{l} \overset{H}{(OH)_2} \\ O \\ (OH)_2 \\ COOH. \end{array}$$

Beide Formeln leisteten im Allgemeinen den beobachteten Zersetzungen Genüge. Die Formel I wurde bevorzugt, weil durch die Acetylbestimmung die Anwesenheit von fünf Hydroxylen wahrscheinlich schien und weil die Zersetzung von Carbonaten durch Ellagsäure »nur sehr träge erfolgt und nichts von der Energie hat, welche man bei wirklichen Säuren beobachtet.« Der zuerst angeführte Grund entfällt nun in Folge der im Vorliegenden mitgetheilten Versuche.

In der Abhandlung von Barth und Goldschmiedt heisst es weiter: »Mit der endgiltigen Feststellung der relativen Stellung der Seitenketten in der Gallussäure ist dieselbe Frage

chlorid dargestellt worden ist, während die anderen Analysen noch in Wien bereitet worden sind. Der etwas zu niedere Kohlenstoffgehalt bei diesen Analysen war der Anlass, dass ich nach Erscheinen von Victor Meyer's Notiz »Über das Benzoylchlorid des Handels« (Berl. Ber., XXIV, 4251), mein Benzoylchlorid untersuchte; es zeigte sich in der That nicht ganz frei von Chlorbenzoylchlorid und die analysirte Tetrabenzoylellagsäure lieferte ebenfalls nach dem Glühen mit Ätzkalk eine wenn auch ausserordentlich geringe Chlorreaction, die eine genügende Erklärung für den Ausfall im Kohlenstoffgehalt gibt. Die in Wien bereitete Benzoylellagsäure, welche gut stimmende Zahlen ergeben hatte, war chlorfrei.

auch für die Ellagsäure bis auf den Ort der Diphenylbindung erledigt.«

Seither ist nun die Structur der Gallussäure thatsächlich sichergestellt worden und es ist nicht mehr zweifelhaft, dass nachstehende Beziehung ihrer Seitenketten stattfindet: (COOH: OH : OH : OH = 1 : 3 : 4 : 5).

Versucht man nun mit Zugrundelegung dieser Thatsache die Formel II in vollkommener Auflösung zu construiren, so gelangt man zu nachstehendem graphischen Ausdrucke:

in welchem aber der in der Formel II berücksichtigte Wasseraustritt zwischen zwei Hydroxylen vernachlässigt ist.

Es geht hieraus hervor, dass, wenn der Ellagsäure wirklich die Structur zukommt, die durch die in Rede stehende Formel versinnlicht ist, die Diphenylbindung in ihr, mit Rücksicht auf die Constitution der Gallussäure, zu den Bindungsstellen der Ketongruppe nur die Orthometastellung haben kann. Nun liefert aber die Ellagsäure selbst, sowie das aus ihr durch Kochen mit concentrirter wässeriger Kalilauge entstehende Hexaoxydiphenylenketon, wie Barth und Goldschmiedt nachgewiesen haben, bei der Destillation über Zinkstaub in guter Ausbeute Fluoren und dieser Kohlenwasserstoff wird, wohl mit Recht, allgemein als eine Diorthoverbindung aufgefasst.

Es liegen also hier Verhältnisse vor, die der Aufklärung bedürfen, welche hoffentlich durch im Gange befindliche Versuche geboten werden wird.

Über einige Derivate des α-Phenylchinolins

von

Ernst Murmann.

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Bisher sind nur wenige Substitutionsproducte der Phenylchinoline dargestellt worden. So haben La Coste und Sorger[1] durch Sulfurirung des Bz.-Paraphphenylchinolins zwei als α und β bezeichnete Monosulfosäuren erhalten, von welchen die erstere das einzige direct gewonnene Substitutionsproduct ist, dessen Constitution vollkommen feststeht — die Sulfogruppe tritt hiebei in den Phenylkern in die Parastellung zur Bindung ein. Weiter sind noch einige Nitroderivate bekannt, welche sich vom Bz.-Paraphenylchinolin ableiten und welche die erwähnten Forscher als Mono- und Dinitrokörper[2] bezeichnen. Endlich wurden von Koenigs und Nef[3] aus Py 4-Phenylchinolin drei als α, β und γ bezeichnete Mononitroderivate gewonnen, deren Constitution nur insoferne feststeht, als beim α und β nachgewiesen ist, dass sich die Nitrogruppe im Phenylkern befindet.

Aus den Phenylchinolinen können durch den Eintritt eines Substituenten drei Reihen von Substitutionsproducten gebildet werden, da der Ersatz des Wasserstoffs im Benzol- und Pyridinkern des Chinolins oder auch im Phenylrest erfolgen kann. Es scheint daher die Frage, welcher Theil des Phenylchinolins reactionsfähiger sei, nicht ohne Interesse zu sein und desshalb

---

[1] Annalen, 230, 30.

[2] Annalen, 230, 28.

[3] Berl. Ber., XX, 624.

habe ich es versucht, Sulfosäuren des α-Phenylchinolins durch directe Einwirkung von Schwefelsäure herzustellen und habe dabei gefunden, dass der Eintritt des Schwefelsäurerestes sehr leicht erfolgt und dass hiebei ausnahmslos bei den Verhältnissen, unter welchen ich gearbeitet habe, zwei isomere Sulfosäuren gebildet werden, welche die SHO_3-Gruppe im Phenylkern des Phenylchinolins enthalten. Über die Darstellung und Reactionsweisen dieser Producte will ich in den folgenden Blättern berichten.

Ich habe meine Versuche mit dem α-Phenylchinolin begonnen, weil dieses verhältnissmässig leicht zu beschaffen ist und dasselbe mit einigen Modificationen nach der Methode von Grimaux[1] dargestellt. Anilin und Nitrobenzol wurden in einem Kolben vermischt, dann die Schwefelsäure eingetragen, und während die Masse noch heiss und dünnflüssig war, der Zimmtaldehyd zugesetzt. Unter starker Erhitzung wurde die Masse dickflüssig und dunkel. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler auf 130—150° C., wobei die Reaction langsam verläuft, habe ich die Temperatur allmälig bis 190° C. gesteigert. Die vortheilhaftesten Verhältnisse waren: 66 Theile Zimmtaldehyd, 46 Theile Anilin, 31 Theile Nitrobenzol (nach dem molekularen Verhältniss) und 70 Theile Schwefelsäure. Durch dieses Verfahren wurde die Ausbeute wesentlich günstiger und ich habe bis zu 20% reines Phenylchinolin, vom Zimmtaldehyd gerechnet, erhalten. (Im Durchschnitte bei fünf Operationen 14%, also um 4 bis 10% mehr, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist.)

Zur Darstellung der Sulfosäure habe ich nach mehrfachen vergeblichen Versuchen endlich folgendes Verfahren als das beste befunden: 10 *g* α-Phenylchinolin wurden mit 10 *g* concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade gelöst und dann ein Gemenge von 10 Theile Pyroschwefelsäure und 20 *g* concentrirter Schwefelsäure eingetragen und so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe in Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, keine Trübung mehr gab. Hierauf goss ich die Masse in 150 cm^3 Wasser, wobei sofort die Ausscheidung eines

---

[1] Grimaux, Compt. rend., 96, 584.



krystallinischen Niederschlages erfolgte. Sobald eine Vermehrung desselben auch durch längeres Stehen nicht mehr eintrat, wurde die Lauge von den Krystallen abgesaugt. Man erhält so circa 12 bis 13 *g* der Ausscheidung.

Diese Rohausscheidung erwies sich als Gemenge zweier Sulfosäuren, welches trotz öfteren Umkrystallisirens nicht vollständig getrennt werden konnte. Da die Bariumsalze eine grosse Differenz in ihrer Löslichkeit zeigen, so gelang es mit Hilfe derselben eine Trennung der beiden Säuren herbeizuführen.

Hiezu wurden je 12 bis 13 *g* des Gemisches der Sulfosäuren in wenigstens fünf Litern kochenden Wassers suspendirt und mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Bariumcarbonat versetzt. Im Filtrat begann sofort die Ausscheidung feiner, voluminöser Blättchen (*a*), die nach einem Tage ruhigen Stehens abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden. Die Mutterlauge lieferte, bis auf etwa 1—2 *l* eingedampft, beim Abkühlen wieder dieselben Krystalle. Nach weiterem Concentriren begann in der Kälte die Abscheidung von feinen, kurzen verfilzten, oder in Büscheln angeordneten Nadeln (*b*). Die Menge der Nadeln ist etwa fünfmal so gross wie die der Blättchen. Wie ich später zeigen werde, sind die Blättchen das Bariumsalz der Chinolin-α-phenylparasulfosäure, die Nadeln aber das Bariumsalz der Chinolin-α-phenylmetasulfosäure.

Die freien Säuren habe ich aus diesen Salzen durch Zerlegung mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure gewonnen. Das Filtrat vom Bariumsulfat, welches weingelb gefärbt ist, wurde mit etwas Kohle entfärbt. Aus der so gereinigten und durch Abdampfen eventuell concentrirten Flüssigkeit schied sich in der Kälte der grösste Theil der Säure ab. Hiebei mag bemerkt sein, dass die Abscheidung beider Säuren aus ihren Lösungen, namentlich aber die der Metasäure viel Zeit beansprucht.

Chinolin-α-Phenylparasulfosäure.

Die Säure scheidet sich aus heissem Wasser in krystallwasserhältigen, sehr voluminösen, unregelmässig begrenzten, gelblichen, glänzenden Blättchen ab, die sich gegen das Ende

der Ausscheidung zu Büscheln aneinander reihen. Sie ist im kalten und heissen Wasser schwer löslich; Alkohol vermag sie kaum aufzunehmen. Der Fpt. liegt weit über 300° C.

Die Analyse der bei 160—180° C. getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

1. 0·1898 *g* Substanz gaben 0·4388 *g* Kohlensäure und 0·0576 *g* Wasser.
2. 0·2607 *g* Substanz gaben bei 750 *mm* Barometerstand und 21° C. 11·7 *cm*³ Stickstoff.
3. 0·2598 *g* Substanz gaben 0·2034 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{15}H_{11}NSO_3$
C	63·05	—	—	63·16
H	3·42	—	—	3·86
N	—	5·04	—	4·90
S	—	—	11·51	11·23

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2792 *g* Substanz verloren bei 160—180° C. 0·0185 *g*.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{11}NSO_3 + H_2O$
H_2O	6·62	5·94

Zur näheren Charakterisirung der Säure habe ich die folgenden Salze hergestellt:

Das **Bariumsalz** ist sehr schwer in kaltem, nur wenig leichter in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Abkühlen in weissen, silberglänzenden Blättchen aus, die kein Krystallwasser enthalten.

Die Analyse des bis zu 220° C. getrockneten Salzes ergab nachstehendes Resultat:

1. 0·2532 *g* Substanz gaben 0·4709 *g* Kohlensäure und 0·0688 *g* Wasser.
2. 0·2945 *g* gaben 0·0962 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba$
C	50·72	—	51·08
H	3·02	—	2·84
B	—	19·19	19·41

Das **Ammonsalz** ist ziemlich schwer in kaltem Wasser, viel leichter in heissem löslich. Es krystallisirt aus der concentrirten heissen Lösung in kleinen Blättchen, aus verdünnter, aber in grossen rechteckigen Tafeln von starkem Glasglanz, die kein Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen auf 140° C. werden sie trübe.

Die Analyse ergab:

0·2358 *g* Substanz lieferte 0·5166 *g* Kohlensäure und 0·0977 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{14}N_2SO_3$
C	59·75	59·60
H	4·60	4·63

Eine nicht zu verdünnte Lösung des Ammonsalzes wird durch Eisenchlorid, Eisenoxydulsulfat, Mangansulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat, Calciumchlorid, Bleiacetat, Silbernitrat und Kupferacetat gefällt.

Die Niederschläge entstehen sofort, sind sämmtlich krystallinisch und nicht gefärbt mit Ausnahme des charakteristisch gefärbten Nickel-, Kobalt- und Kupfersalzes. Beim Kochen lösen sich die Niederschläge mehr oder weniger leicht auf. Hievon ausgenommen sind die beiden Eisen-, das Blei-, Kupfer- und Kalksalz. Beim Erkalten der Lösungen scheiden sich die Salze in gut ausgebildeten Krystallen aus. Besonders charakteristisch durch sein Aussehen und seine Schwerlöslichkeit in der Kälte ist das Silbersalz, das in einzelnen rhombischen Körnchen ausfällt.

Paroxy-α-Phenylchinolin.

Um die Stellung der Sulfogruppe zu ermitteln, wurden 3 *g* der Säure mit der fünffachen Menge Ätzkali und etwas Wasser im Ölbade mit eingesenktem Thermometer einige Zeit auf 240° bis 250° erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, filtrirt und das Phenol durch Kohlensäure ausgefällt. Der Fpt. dieser Ausscheidung lag bei 235—237° C. (uncorr.) Sie wurde zur Reinigung aus Benzol umkrystallisirt und in Form kleiner, gelblicher, glanzloser Körnchen erhalten, welche den Fpt. 238° C.

(uncorr.) hatten. Weiteres Umkrystallisiren erwies ihn als constant.

Die Analyse ergab:

1. 0·1814 *g* Substanz verbrannte zu 0·5407 *g* Kohlensäure und 0·0769 *g* Wasser.
2. 0·2752 *g* Substanz lieferte bei 742 *mm* Barometerstand und 21° C. 15·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{15}H_{11}NO$
C	81·29	—	81·45
H	4·71	—	4·98
N	—	6·47	6·33

Schon der Schmelzpunkt deutete darauf hin, dass dieses Phenol identisch sei mit dem von Weidel[1] aus dem Paramido-α-Phenylchinolin durch Diazotiren hergestellten, dessen Fpt. zu 237—238° C. angegeben ist.

Der directe Vergleich der beiden Substanzen hat diese Voraussetzung bestätigt. Um ihn zu ermöglichen, habe ich das aus dem Amidokörper gewonnene Phenol ebenfalls aus Benzol krystallisirt. Die Löslichkeit erwies sich als gleich. Unter dem Mikroskope hingegen zeigte das aus dem Amidokörper hergestellte sehr kleine, aus wenig sich gegenseitig durchdringenden Täfelchen bestehende Drusen, das aus der Sulfosäure gewonnene aber bildete Körnchen ohne weitere auffallende Kennzeichen. Da ersteres früher aus Alkohol krystallisirt worden war, so vermuthete ich, dass Alkohol vielleicht auch beim zweiten dieselbe Art der Krystallisation hervorrufen werde. Ein Tropfen Alkohol zur Benzollösung gegeben, bewirkte nun in der That die Bildung derselben Art von Krystallen. Der Vergleich der Schmelzpunkte ergab völlige Übereinstimmung. Daher ist die Identität beider Körper als feststehend zu betrachten.

Aus der Identität meines Productes mit Paraoxy-α-phenylchinolin folgt, dass die das Ausgangsproduct bildende Sulfosäure als Chinolin-α-phenylparasulfosäure anzusprechen ist.

---

[1] Monatshefte, 8, 130.

Chinolin-α-phenylmetasulfosäure.

Das früher mit (*b*) bezeichnete Product ist noch nicht völlig rein, weil es neben dem Bariumsalz der Metasäure auch noch die Barytverbindung der Parasäure enthält. Man gewinnt aus dem Gemisch durch Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure die Metasäure jedoch rein, weil beim Krystallisiren der Lösung zuerst die Metasäure, welche in überwiegender Menge vorhanden ist, ausgeschieden wird, obwohl die Parasäure anscheinend schwerer löslich ist. In der Mutterlauge hinterbleibt dann die ganze Menge der Parasäure.

Die Chinolin-α-phenylmetasulfosäure krystallisirt beim Abkühlen der heissen Lösung in harten Körnern, die etwas gelblich gefärbt sind und kein Krystallwasser enthalten. Der Fpt. liegt weit über 300° C.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0·2168 *g* Substanz, bei 120° C. getrocknet, gaben 0·5012 *g* Kohlensäure und 0·070 *g* Wasser.
2. 0·5709 *g* bei 120° C. getrocknet, gaben bei 18° C. und 752 *mm* Barometerstand 23·5 cm^3 Stickstoff.
3. 0·4917 *g* gaben 0·4085 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_{15}H_{11}NSO_3$
C	63·05	—	—	63·16
H	3·59	—	—	3·86
N	—	4·7	—	4·91
S	—	—	11·42	11·23

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung einiger Salze festgestellt. Diese unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit und ihr Aussehen von denen der Parasäure.

Das **Bariumsalz** wurde hergestellt durch Neutralisation der reinen Säure mit Bariumcarbonat, weil es durch einfaches Umkrystallisiren des Productes (*b*) nicht völlig rein zu erhalten war. Es ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem schwer, doch viel leichter, als das der Parasäure und krystallisirt in

farblosen, verfilzten Nadeln, welche oft zu Drusen und Büscheln vereinigt sind. Es enthält 1 ¹/₂ Molekel Krystallwasser, das erst bei 200° vollständig entweicht.

Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

1. 0·275 *g* Substanz gaben bei 200° C. getrocknet 0·5099 *g* Kohlensäure und 0·074 *g* Wasser.
2. 0·2755 *g* Substanz gab 0·09 *g* Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba$
C	50·57	—	51·08
H	2·98	—	2·84
Ba	—	19 2	19·41

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·2868 *g* lufttrockenes Salz verlor im Exsiccator, oder bei 100° C. 0·0053 *g*, entsprechend ¹/₂ Molekel Wasser, bei weiterem Erhitzen auf 200° C. 0·0108 *g*, gleich 1¹/₂ Molekel Wasser.

In 100 Theilen:

		$(C_{15}H_{10}NSO_3)_2Ba + 1^1/_2 H_2O$
H_2O	3·76	3·69

Das **Kalisalz** ist in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten mit 1 Molekül Wasser in regelmässigen, gelblichen Tafeln. Verliert bei 100° sein Krystallwasser.

0·3799 *g* Substanz verlor bei 100° C. 0·0215 *g*.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{10}NSO_3K + H_2O$
H_2O	5·65	5 28

Das **Silbersalz** fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur kalten Lösung des Baryt- oder Kalisalzes nach einiger Zeit in kugelförmigen Drusen aus, welche aus sehr feinen Nadeln bestehen. Es enthält 1 ¹/₂ Moleküle Wasser, das erst bei 100° vollständig entweicht und erleidet weder beim Liegen an der Luft, noch beim Kochen der Lösung Zersetzung.

Bei der Silberbestimmung gab:

0·4978 *g* bei 100° C. getrocknetes Salz 0·1811 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{10}NSO_3Ag$
Ag	27·37	27·48

Bei der Krystallwasserbestimmung verlor:

0·5528 *g* Salz bei 100° C. 0·0550 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{10}NSO_3Ag + 2^1/_2H_2O$
H_2O	9·95	10·30

Aus heisser concentrirter Lösung des Silbersalzes fallen derbere Nadeln von etwas verschiedenem Aussehen, aber mit demselben Krystallwassergehalte aus.

Die mässig concentrirte Lösung des Kalisalzes gibt mit Kupfer- und Bleiacetat, sowie Mangansulfat sofort krystallinische Niederschläge, Chlorcalcium, Eisenchlorid und Silbernitrat fällen die Lösung erst nach einiger Zeit.

Besonders charakteristich ist das schon oben erwähnte Silbersalz und das Mangansalz. Letzteres scheidet sich in kugeligen Aggregaten ab, die aus äusserst feinen, prismatischen Nadeln bestehen. Das Blei- und Kupfersalz löst sich auch beim Kochen nicht wieder auf.

Das Ammonsalz unterscheidet sich von dem der Parasäure durch seine grössere Löslichkeit im Wasser. Aus heisser Lösung fällt es in dünnen, gelblichen, unregelmässigen Blättchen aus.

Auch die Metasäure lässt die Sulfogruppe leicht gegen Hydroxyl austauschen und es entsteht das

Metaoxy-α-phenylchinolin.

Zur Herstellung dieses Körpers wurden je 10 *g* der Säure mit der fünffachen Menge Ätzkali und etwas Wasser im Ölbade mit eingesenktem Thermometer einige Zeit auf 240—260° erhitzt, bis eine herausgenommene Probe beim Neutralisiren mit Schwefelsäure eine ansehnliche Menge Phenol abschied und bei weiterer Zugabe von Säure eine kräftige Entwicklung von

schwefliger Säure eintrat. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Kohlensäure gesättigt. Dabei scheidet sich das Phenol anfänglich amorph ab, wird aber in der Flüssigkeit schnell krystallinisch. Die Umsetzung der Sulfosäure ist fast quantitativ und liefert durch die erwähnte Behandlung ein nahezu reines Product, welches dem Fpt. 150—154° C. zeigt. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Benzol lässt sich die Verbindung völlig rein erhalten und stellt ein Aggregat von glanzlosen, etwas gelblichen, derben, körnigen Krystallen vor, die sich manchmal auch zu Drusen vereinigen. Der Fpt. lag bei 156° und veränderte sich nicht mehr bei weiterem Umkrystallisiren.

Die Analyse ergab nachfolgendes Resultat:

1. 0·1828 *g* Substanz lieferte 0·5471 *g* Kohlensäure und 0 0741 *g* Wasser.
2. 0·4075 *g* Substanz gab bei 19° C. und 736 *mm* Barometerstand 22·7 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{15}H_{11}NO$
C	81 62	—	81·45
H	4·50	—	4 98
N	—	6·19	6·33

W. v. Miller und Fr. Kinkelin[1] haben durch die Einwirkung von *m*-Nitrozimmtaldehyd, Anilin und Salzsäure ein Product erhalten, welches sie als Metanitro-α-Phenylchinolin bezeichneten und daraus durch Amidirung und Diazotirung einen als Metaoxy-α-Phenylchinolin bezeichneten Körper gewonnen, der nach ihren Angaben den Fpt. 156° besitzt. Der gleiche Schmelzpunkt der nach den beiden Darstellungsweisen gewonnenen Phenole liess vermuthen, dass sie identisch seien. Versuche, die ich in dieser Richtung unternommen habe und über welche ich in Folgendem berichten werde, haben die Identität erwiesen. Der Nachweis gestaltete sich aber umständlich, da jener Körper zu einer directen Vergleichung nicht vorhanden war, anderseits aber auch die von jenen beiden

[1] Berl. Ber., XVIII, 1908.

Forschern angegebenen Eigenschaften zu einer sicheren Identificirung nicht ausreichten.

Bevor ich die betreffenden Versuche beschreibe, werde ich noch über einige Producte, die ich zur genaueren Charakterisirung des Phenols dargestellt habe, berichten.

Die **Salzsäure-Verbindung** scheidet sich aus der heissen Lösung des Phenols in verdünnter Salzsäure beim Abkühlen in gelben, kugeligen, aus Nadeln bestehenden Drusen ab, die $1^1/_2$ Molekel Krystallwasser enthalten, das bei 100° C. abgegeben wird. Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser und verdünnter Salzsäure schwer löslich, sintert bei 224° C. und schmilzt bei 228° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab:

1. 0·5961 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gab 0·3367 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{11}NO + HCl$
Cl	13·98	13·72

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·6616 *g* Substanz verlor bei 100° C. 0·0655 *g*.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{11}NO.HCl + 1^1/_2H_2O$
H_2O	9·95	9·49

Das salzsaure Salz gibt mit Platinchlorid eine sehr schwer lösliche Doppelverbindung, die sich beim Vermischen der heissen Lösungen der beiden Körper in Form langer, flacher, rothgelber Nadeln abscheidet. Sie schmilzt nicht, sondern zersetzt sich nach und nach, unter deutlicher Braunfärbung bei ungefähr 225° C. (uncorr.)

Acetylverbindung. $1^1/_2$ *g* des reinen Metaoxy-α-phenylchinolins wurden mit $1^1/_2$ *g* Natriumacetat und 15 *g* Essigsäureanhydrid zwei Stunden erhitzt, dann mit wenig Wasser versetzt und stehen gelassen. Dabei schied sich das Acetylproduct in kurzen, flachen, farblosen Nadeln ab. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol stellt die Verbindung ein Haufwerk lockerer, glänzender Krystalle dar, welche bei 92° C. (uncorr.) schmilzen.

Die Analyse gab die erwarteten Zahlen:

0·2081 *g* im Exsiccator getrocknete Substanz gab 0·5931 *g* Kohlensäure und 0·091 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{10}NO.C_2H_3O$
C	77·73	77·64
H	4·85	4·94

Dieses Acetylproduct ist in Benzol, Chloroform, Äther und heissem Alkohol sehr leicht, schwerer aber in kaltem Alkohol löslich.

Um endlich die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln habe ich die Oxydation des

Tetrahydrokörpers

durch schmelzendes Kali vorgenommen, eine Methode, welche Weidel[1] bei der Untersuchung der Condensationsproducte des Chinolins mit Anilin seinerzeit mit Erfolg angewendet hat.

Zur Herstellung der Hydrobase wurden 10 *g* des reinen Phenols in circa 250 cm^3 15% Salzsäure gelöst und durch mehrere Tage mit Zinn, welches in kleinen Portionen zugegeben wurde, auf dem Wasserbade erhitzt, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Beim Abkühlen schied sich das Chlorhydrat der Base in farblosen Körnchen aus. Beim Eindampfen der Mutterlauge auf etwa 50 cm^3 wurde noch eine erhebliche Menge desselben gewonnen. Dieses Salz habe ich, wie in der oben citirten Abhandlung angegeben ist, in Wasser suspendirt, mit Magnesiumcarbonat versetzt, und die dadurch in Freiheit gesetzte Base mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb sie als zäher Syrup, der, sobald der Äther vollständig verdunstet war, beim Reiben des Glasgefässes krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde der Krystallkuchen in heissem Benzol gelöst und mit Ligroïn gefällt. Am Boden des Gefässes schieden sich ziemlich compacte Krystalle des Hydrokörpers ab, welche schwach gelblich-

[1] Monatshefte, 8, 134.

braun gefärbt waren, während an den Glaswänden sich einzelne aus Körnchen bestehende Drusen ansetzten. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 113° C. (uncorr.) Er erhöht sich jedoch auf 113—115° C. (uncorr.), wenn die Base aus heisser Lösung in Chloroform durch langsames Abdunsten desselben in gut ausgebildeten Krystallen erhalten wird.

Diese Hydrobase löst sich äusserst leicht in Äther, und leicht in Benzol, Eisessig und Chloroform. In Alkohol ist sie etwas weniger löslich, die Lösung wird durch Wasser gefällt.

Die Verbindung wurde mit folgendem Resultate der Analyse unterworfen:

1. 0·1973 *g* Substanz gaben 0·5785 *g* Kohlensäure und 0·1180 *g* Wasser.
2. 0·2705 *g* Substanz bei 750 *mm* Barometerstand und 17° C. 15·3 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_{15}H_{15}NO$
C	79·96	—	80·00
H	6·64	—	6·96
N	—	6·47	6·30

Eisenchlorid, sowie verdünnte Salpetersäure färbt die salzsaure Lösung der Base goldgelb bis braunroth.

Die **Salzsäure-Verbindung** habe ich aus der gereinigten Base gewonnen, indem ich diese in Alkohol löste und concentrirte Salzsäure zufügte. Nach einiger Zeit schied sich in farblosen Würfeln das Chlorhydrad aus. Es schmilzt, indem es sich lebhaft carminroth färbt, bei 187—188° (uncorr.).

Die Analyse ergab:

0·3971 *g* Substanz gaben 0·2062 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		$C_{15}H_{15}NO.HCl$
Cl	12·84	13·54

Den gesammten Vorrath an der Hydrobase, nämlich 7 *g* habe ich der

Oxydation durch schmelzendes Kali

unterworfen. Es war zu erwarten, dass sie sich bei der Zersetzung ähnlich anderen hydrirten Körpern dieser Classe verhalten werde und der α-Kohlenstoff mit dem Oxyphenylrest eine Oxybenzoësäure bilden werde, wodurch Aufschluss über die Stellung der Hydroxylgruppe erlangt ist. Wenn diese Annahme richtig ist, so musste im Falle der Identität des Phenols mit dem von W. v. Miller und F. Kinkelin dargestellten, die Metaoxybenzoësäure entstehen. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt.

Zu dem Zwecke habe ich die Hydrobase in zwei Portionen mit der zwanzigfachen Menge Ätzkali geschmolzen. Die Reaction tritt erst bei hoher Temperatur ein, wobei die Masse dunkelbraun wird, und es entweicht Wasser, dann Ammoniak und Wasserstoff. Das Schmelzen wurde so lange fortgesetzt, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Schwefelsäure nur mehr wenig humöse Substanzen abschied. Die in verdünnter Schwefelsäure gelöste Masse wurde mit Äther ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Letzteren blieb ein brauner Syrup zurück, der bald krystallinisch erstarrte. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe mit Wasser gelöst, mit Bleiacetat partiell gefällt, dann durch Schwefelwasserstoff entbleit, das Filtrat mit Kohle entfärbt und bis auf etwa 2 cm^3 eingedampft. Nun schied sich beim Erkalten die Oxybenzoësäure in violettbraunen Krystallen aus, welche in Äther gelöst und neuerdings mit Kohle entfärbt wurden. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterbleibt die Säure in völlig weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 199·5° C. (uncorr.) Die Analyse gab Zahlen, die mit den für die Oxybenzoësäure berechneten vollkommen übereinstimmen.

0·1116 *g* Substanz lieferte 0·2489 *g* Kohlensäure und 0·0441 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6O_3$
C	60·83	60·88
H	4·39	4·35

Die Analyse, der Schmelzpunkt, sowie der Umstand, dass mit Eisenchlorid keine Färbung eintritt, die geringe Löslich-

keit in Wasser, die Löslichkeit in Äther, endlich die charakteristische Art des Krystallisirens beweisen die Identität meines Productes mit Metaoxybenzoësäure.

Die Bildung der Metaoxybenzoësäure aus dem Tetrahydrokörper, welchen ich aus dem beschriebenen Phenol gewonnen habe, beweist, dass dieses die Hydroxylgruppe in der Metastellung, beziehungsweise die Sulfosäure die Sulfogruppe in derselben Stellung im Phenylkern enthalten. Somit ist die aus dem α-Phenylchinolin gewonnene Sulfosäure als Chinolin-α-phenylmetasulfosäure zu bezeichnen.

Zum Schlusse mag noch erwähnt sein, dass bei den Versuchen, eine Monosulfosäure des α-Phenylchinolins herzustellen, durch Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure mit mehr Pyroschwefelsäure, als wie ich angegeben habe, höher sulfurirte Säuren resultirten, die sich von den monosubstituirten scharf durch ihre grosse Löslichkeit in Wasser unterscheiden, worüber ich seinerzeit berichten werde.

V. SITZUNG VOM 11. FEBRUAR 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus übersendet die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest.« Bd. IX, Heft III, 1891.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Ein einfaches Gesetz für die Verdampfungswärme der Flüssigkeiten«, von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz.
2. »Die Bestimmung der geographischen Schiffsposition in dem sogenannten kritischen Falle«, von Herrn Eugen Gelcich, Director der k. k. nautischen Schule in Lussinpiccolo.
3. »Die Logarithmen complexer Zahlen in geometrischer Darstellung. Ein Beitrag zur algebraischen Analysis«, von Prof. Adalbert Breuer an der k. k. Staatsrealschule im III. Bezirke in Wien.
4. »Über die Theilbarkeit der Zahlen«, von Herrn Eduard Grohmann in Wien.

Das w. M. Herr Prof. V. v. Ebner überreicht eine Abhandlung: »Über die Beziehungen der Wirbel zu den Urwirbeln.«

Herr Prof. Dr. Karl Exner in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über die polarisirende Wirkung der Lichtbeugung« (II. Mittheilung).

Herr J. Liznar, Adjunct an der Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht eine Abhandlung: »Über die Bestimmung der bei den Variationen des Erdmagnetismus auftretenden ablenkenden Kraft, nebst einem Beitrage zur eilfjährigen Periode des Erdmagnetismus.«

VI. SITZUNG VOM 18. FEBRUAR 1892.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič: »Über eine Methode zur Bestimmung der elektromagnetischen Strahlung.«

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet folgende fünf Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz:

1. »Zur Darstellung des Stickoxydes,« von F. Emich.
2. Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur,« von F. Emich.
3. »Über die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induction,« von F. Emich.
4. »Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd,« von F. Emich.
5. »Die Pikrinsäure als allgemeines Reagens für Guanidine,« von O. Prelinger.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Histologisch-experimentelle Untersuchungen über die Herkunft der chromatischen Substanz der Leukocyten und anderen cellulären Elemente,« von Prof. Dr. A. Obrzut an der k. k. böhmischen Universität in Prag.
2. »Über die allgemeinsten abwickelbaren Räume, ein Beitrag zur mehrdimensionalen Geometrie,« von Prof. Dr. A. Puchta an der k. k. Universität in Czernowitz.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. August v. Mojsisovics an der k. k. technischen Hochschule in Graz: »Über eine auffällige neue Varietät des *Acipenser ruthenus* L.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Anspach L., Le rôle de l'eau dans les cylindres à vapeur. Bruxelles, 1891; 8°.

Zur Darstellung des Stickoxydes

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Die Gewinnung von reinem Stickoxyd in Form eines gleichmässigen, länger andauernden Gasstromes ist bekanntlich mit Schwierigkeiten verbunden.

Bei der Einwirkung von Kupfer auf verdünnte Salpetersäure entsteht, wie man weiss, ein stickoxydulhältiges Gas.[1] Bunsen[2] empfiehlt, dasselbe behufs Reinigung von Eisenvitriollösung absorbiren zu lassen und beim Austreiben die zuerst und die zuletzt kommenden Antheile nicht zu verwenden. Schon daraus erhellt, dass auch das in der Eisensalzlösung enthaltene Gas nicht rein ist. Übrigens wissen wir, dass diese Stickoxydul merklich absorbirt[3] und dass der Eisenvitriol einen Theil des gelösten Stickoxydes zu Oxydul reducirt.[4]

Die Reinheit des aus Kaliumnitrat oder -Nitrit, Salzsäure und Ferrosulfat entstehenden Gases ist, so viel mir bekannt, durch keine genauen analytischen Daten erwiesen. Russell und Lapraik[5] geben nun an, dass es von Eisenvitriollösung vollkommen aufgenommen wird und Thiele[6] erwähnt gelegentlich

---

1 Carius, Ann. der Chemie, **94**, 138.

2 Gasometrische Methoden, II. Aufl., 95.

3 Lunge, Berichte der D. chem. Ges., **14**, 2188.

4 Cl. Winkler, Industriegase, 95.

5 Journ. of the chem. Soc., 1877, II, 37.

6 Ann. der Chemie, **253**, 246.

der Beschreibung einer neuen Gasentwicklungs-Vorrichtung, dass solches Stickoxyd »ganz rein« sei, doch wird keine Analyse mitgetheilt.

Einen gleichmässigen, länger andauernden Gasstrom aus den gemischten Lösungen zu erhalten, ist ohne Anwendung eines besonderen Apparates gewiss ebenso schwer, wie bei Benützung der Ferrosalz-Stickoxyd-Auflösung.

Aus diesen und anderen Gründen habe ich versucht, ob sich nicht auf die bekannte Einwirkung von Quecksilber auf salpetrigsäurehältige Schwefelsäure[1] eine brauchbare Methode der Stickoxydgewinnung gründen liesse.

Es ist bekannt, dass beim Zusammenbringen der erwähnten Reagentien der Gesammtstickstoff der salpetrigen Säure als ein Gas entbunden wird, von den man annehmen muss, dass es bis zu einem gewissen Grade reines Stickoxyd sei, wenigstens folgt dies indirect aus den Beleganalysen von Crum und Lunge (welchen Autoren es vor Allem um die Bestimmung der salpetrigen Säure zu thun war). Um das bei der erwähnten Reaction frei werdende Gas in grösserer Menge zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen:

Ein Erlenmeyer-Kölbchen von $^1/_4$ bis 1 *l* Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, Hahntrichter und Gasentbindungsrohr (nach Art der Drechsel'schen Waschflaschen) wird bis auf einige Cubikcentimeter mit reiner (eventuell auch roher) Schwefelsäure gefüllt, welcher etwa zwei Gewichtsprocente Natriumnitrit zugesetzt worden sind.

Durch das Trichterrohr giesst man so viel Quecksilber, dass der Boden eben bedeckt ist. Sofort entsteht eine gleichmässige, ruhige, mehrere Stunden andauernde Entwicklung von einem Stickoxyd, welches bis auf Spuren von Salpetrigsäure-Anhydrid, die sich aus der angewandten Säure verflüchtigen und mittelst eines Kaliröhrchens wegzubringen sind, rein ist. Wenn nach etwa einer Stunde die Entwicklung träger wird, kann man sie durch Schwenken des Kölbchens leicht

---

[1] W. Crum, Ann. der Chemie, **62**, 233; Frankland und Armstrong, Fresen. Zeitschr. f. a. Ch. **8**, 496; Lunge, Ber. der D. chem. Ges. **11**, 436.

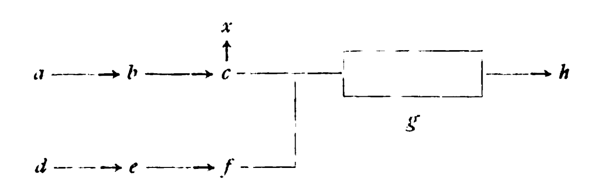
beschleunigen. Selbstverständlich hängt die Schnelligkeit des Gasstromes vor Allem von der Grösse der Quecksilberoberfläche ab. Verkleinert man dieselbe entsprechend, so lässt sich ein ganz langsamer, dafür aber sehr lang andauernder Strom erzielen.

Die bei der Reaction noch auftretenden Erscheinungen: Blaufärbung der Schwefelsäure und Bildung eines sandigen schweren Quecksilbersalzes, sind bekannt.

Salpetersäurehältige Schwefelsäure anzuwenden, empfiehlt sich nicht, weil die Gasentwicklung zu langsam erfolgt.

Um die Reinheit des Stickoxydes zu prüfen, habe ich natürlich zuerst sein Verhalten zu Absorptionsmitteln untersucht. Eisenvitriollösung nimmt, wie schon Crum angibt, sozusagen alles auf; beispielsweise hinterliessen 40 cm^3 Gas ein Bläschen von etwa 0·1 cm^3 oder 0·3%. Dass hierin aber noch kein Beweis für die Abwesenheit geringer Mengen von Stickoxydul liegen kann, ist schon oben angedeutet worden; das Gas musste also analysirt werden.

Wenn man sich nach einer zu diesem Zwecke geeigneten Methode umsieht, so bleibt bei Umgehung von Jollys Kupfereudiometer,[1] welcher gewiss treffliche, aber complicirte Apparat mir nicht zur Verfügung steht, nur die Anwendung jenes Principes übrig, welches von Dumas und Boussingault zur Luftanalyse und von Hasenbach in Kolbe's Laboratorium bei der Untersuchung der höheren Oxyde des Stickstoffes verwerthet worden ist: Das Gas wird über glühendes Kupfer geleitet, von diesem die Gewichtszunahme bestimmt und der gebildete Stickstoff gemessen. Die Anordnung meines Apparates ist aus folgendem Schema ersichtlich.



[1] Wiedemann's Annalen. Neue Folge, **6**, 520.

a Stickoxydentwickler.
b U-Rohr mit Ätzkali.
c Dreiweghahn.
d Kohlensäure-Entwickler (Kipp).
e Waschflasche.
f Glashahn.
g Verbrennungsrohr, mit Kupferdrahtnetz beschickt u. gewogen.
h Messcylinder, mit Lauge gefüllt.

Selbstverständlich wird zuerst ein Kohlensäurestrom durch das System geleitet und das Stickoxyd unterdessen bei *x* austreten gelassen. Wenn die Luft vollends verdrängt ist und die Spirale glüht, wird die Kohlendioxydzufuhr abgebrochen und der Dreiweghahn so gestellt, dass das Stickoxyd das Kupfer passiren muss. Haben sich nach einigen Stunden 500—1000 cm^3 Stickstoff im Messrohr angesammelt, so wird wieder Kohlensäure durchströmen gelassen und endlich das den Kupferdraht enthaltende Rohr — nach Verdrängung der Kohlensäure mittelst Luft — gewogen. Die Kupferrolle ist von der bei Elementaranalysen üblichen Gestalt und Grösse. Zur möglichsten Vertreibung des occludirten Wasserstoffs wird sie nach der Reduction stets andauernd im Kohlendioxydstrom ausgeglüht.

Die Reduction des Stickoxydes durch das glühende Kupfer erfolgt ausserordentlich leicht und ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet; das Metall erglüht an der Stelle, wo die Einwirkung stattfindet, oft lebhaft.

(Ich bemerke, dass das Kupfer hiebei quantitativ in Oxydul übergeht; Näheres soll in einer späteren Abhandlung mitgetheilt werden.)

Zur Prüfung des Apparates wurde damit eine Luftanalyse vorgenommen; dieselbe ergab 23·0 Gewichtsprocente Sauerstoff.

Die mit dem Stickoxyd aus Natriumnitrit + Schwefelsäure + Quecksilber unternommenen Analysen führten zu folgenden Resultaten (p = Gewichtszunahme des Kupfers, v = Volum des feuchten Stickstoffs):

1. $p = 0·6745\,g$;	$v = 531\,cm^3$;	$t = 18°$;	$b = 733\,mm$.
2. $p = 0·6822$	$v = 552$	$t = 21$	$b = 726$
	$v = 548$	$t = 20·5$	$b = 729$
3. $p = 1·1226$	$v = 903$	$t = 21$	$b = 729·3$
	$v = 911$	$t = 23$	$b = 730$.

In Procenten:

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	Mittel
N........	46·75	46·65	46·72	46·86	46·74
O........	53·25	53·35	53·28	53·14	53·26

Man erkennt, dass die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werthen vollkommener ist, als es die Mängel der Methode erwarten liessen. Jedenfalls war also das angewandte Stickoxyd sehr rein.

Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Über die Veränderungen, die das Stickoxyd bei höherer Temperatur erleidet, liegen nicht viele Angaben vor. Nach Gay-Lussac[1] entstehen beim Leiten über glühendes Platin Stickstoff und Salpetrigsäureanhydrid. Berthelot[2] gibt an, dass die Zerlegung bei 520° beginne; es entstehen hiebei Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd, und das Volumen soll sich um ein Viertel vermehren. (Auf die Unmöglichkeit, eine solche Volumsänderung erklären zu können, hat A. Wagner[3] hingewiesen.) In ähnlicher Art erfolge die Zerlegung bei Anwendung eines Funkenstromes, nur gelinge es hiebei nicht, das ganze Stickoxyd derart zu zersetzen, dass schliesslich ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Tetroxyd vorliege.

Eine Angabe über die Temperatur, bei welcher eine totale Spaltung in Stickstoff und Sauerstoff erfolgen würde, habe ich nirgends finden können.

Von dem Gedanken ausgehend, dass man das Stickoxyd am einfachsten der gasometrischen Analyse zugänglich machen könnte, wenn diese vollständige Spaltung gelänge, habe ich versucht, dieselbe durch hohe Temperatur allein und durch Leiten über glühendes Silber zu bewerkstelligen. Dabei hat sich ergeben, dass die aus dem Gas entstehenden höheren Oxyde

---

[1] Gmelin-Kraut's Handbuch, **1**, **2**, 452.

[2] Compt. rend., **77**, 1448; Chemisches Centralblatt, 1874, 82.

[3] Zeitschrift für analytische Chemie, **21**. 380.

des Nitrogens eine in Rücksicht auf ihre bedeutende negative Bildungswärme ganz unerwartete Beständigkeit zeigen: nur durch Anwendung einer Temperatur, die dem Schmelzpunkt des Platins nahe liegt, gelingt die gedachte völlige Zersetzung.

Im Folgenden sollen die Einzelheiten der Versuche beschrieben werden. Das Stickoxyd ist immer durch Einwirkung von Schwefelsäure + Natriumnitrit auf Quecksilber dargestellt worden.

1. Verhalten des Stickoxydes beim Leiten durch glühende Porzellan- und Platinröhren.

Es kamen zur Anwendung:

1. Eine Porzellanröhre von 9 *mm* Durchmesser, in welcher ein 40 *cm* langes Stück mit Porzellansand gefüllt war. Sie wurde im Fletcher'schen Röhrenofen der höchst möglichsten Temperatur ausgesetzt.

2. Ein Platinröhrchen von etwa 5 *mm* Durchmesser und 20 *cm* Länge, in dem ein 10 *cm* langer Theil mit Platinschnitzeln angestopft war. Das Röhrchen wurde mit Hilfe eines modificirten kleinen Fletcherofens, in dem ein Stückchen Gusseisen mit Leichtigkeit, eine dicke Stahlnadel eben noch schmolzen zum Weissglühen gebracht. Seine Enden kühlte man mittelst Schlangenröhrchen, die kaltes Wasser enthielten, derart, dass Verbindungen mit Kork, beziehungsweise Kautschuk, anwendbar waren.

Das Resultat beim Durchleiten von Stickoxyd war in beiden Fällen ziemlich dasselbe: das aus dem glühenden Rohr kommende Gas hatte eine braune Farbe. Beim zweiten Versuch setzte es Wassertröpfchen ab, über deren Abkunft man mit Rücksicht auf die Durchlässigkeit des glühenden Platins für Gase wohl nicht im Zweifel sein konnte.

2. Verhalten des Stickoxydes beim Leiten über glühendes Silber.

Nach Calberla[1] zerlegt »hellroth glühendes Silber das Stickoxyd vollständig«. Die Versuche hat dieser Autor in der

---

[1] Journal für praktische Chemie, **104**, 232.

Art angestellt, dass er über eine 20 *cm* lange Schichte von glühendem Tressensilber einen stickstofftetroxydhältigen Gasstrom schickte, der durch Leiten von Luft über erhitztes Bleinitrat erhalten worden war. Nach dem Passiren des Silbers gelangte das Gas in Lackmuslösung oder titrirte Lauge.

Aus dem Angegebenen erhellt, dass Calberla den am Schlusse seiner Abhandlung ausgesprochenen, oben citirten Satz gar nicht zu beweisen versucht hat, denn mit Stickoxyd wurde anscheinend kein einziger Versuch gemacht. Da es ihm übrigens nur um die Anwendung des Silbers bei der Elementaranalyse zu thun war, so wäre dies, die Richtigkeit der Angabe vorausgesetzt, wohl nicht von Belang.

Es scheint indess, dass man gegen diese bekanntlich von Stein[1] erdachte Benützung des Silbers bei der Verbrennung stickstoffhältiger Körper im Allgemeinen ein gewisses Misstrauen gelegt hat. Ich finde dieselbe nur selten von competenter Seite empfohlen. Ritthausen[2] führt an, dass »die Zerlegung der Stickoxyde bei Anwendung von Silber vollständig erreicht werde«, und J. M. Eder[3] hält bei Stickstoffbestimmungen in der Nitrocellulose die Anwendung von met. Silber für »besser« wie die von Kupfer, allerdings ohne analytische Belege anzuführen. Beilstein's Handbuch und Vortmann's »Analyse organischer Körper« erwähnen die Verwerthung von Silber zum gedachten Zwecke nicht und Fresenius theilt in seiner quantitativen Analyse nur Stein's und Calberla's Angaben mit.

Mir war es zunächst um die glatte Zerlegung des reinen Stickoxydes zu thun; als diese nicht glückte, fand ich Veranlassung, Calberla's Versuche zu wiederholen. Dabei bin ich zu wesentlich anderen Resultaten gelangt.

Das Silber kam im gefällten Zustande und als »Tressensilber« (Draht aus Feinsilber von circa 0·1 *mm* Diameter, zu kleinen Spiralen gewunden) zur Anwendung, letzteres im gewöhnlichen Verbrennungsrohr in 20 *cm* langer Schichte. Die Temperatur

---

[1] Zeitschrift für analytische Chemie, **8**, 83.

[2] Ebenda, **18**, 602.

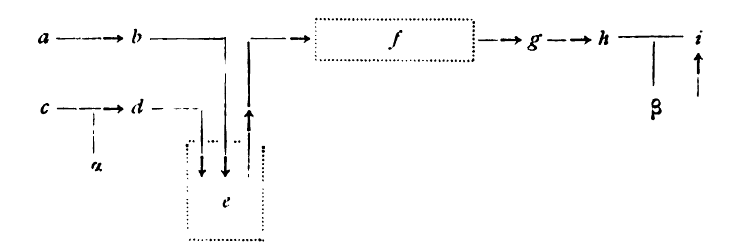
[3] Berliner Berichte, **18**, 172.

war, wo sonst nichts bemerkt wird, die höchste, welche man im Glaser'schen Verbrennungsofen bei offenen Hähnen und rauschenden Flammen erzielen kann, also jedenfalls auch die höchste, welche (schon mit Rücksicht auf das Glas) bei Elementaranalysen in Betracht kommen kann. Trotzdem ist es mir nie gelungen, einen von Oxyden des Stickstoffs freien Gasstrom zu erzielen, sei es, dass reines oder verdünntes Stickoxyd, sei es, dass Tetroxyd + Luft über das glühende Metall geleitet wurde.

Erster Versuch. Stickoxyd wird in sehr langsamem Strome über eine 10 *cm* lange Schichte von gefälltem Silber geleitet, das sich in einer Verbrennungsröhre befindet. Dieselbe wird durch eine Gebläseflamme und einen grossen Bunsenbrenner bis zum Erweichen des Glases erhitzt: der austretende Gasstrom ist gelb.

Zweiter Versuch. Stickoxyd, welches über das oben erwähnte Tressensilber geleitet wird, ist nach dem Passiren desselben fast farblos und bildet bei Luftzutritt braune Wolken. Also keine Spur von einer »vollständigen Zerlegung«!

Dritter Versuch. Stickoxyd, das mit dem vier- bis achtzehnfachen Volumen Kohlendioxyd verdünnt ist, wird durch das Rohr mit dem Tressensilber geleitet. Die Anordnung des Apparates versinnlicht folgendes Schema:



a Kohlensäureentwickler.
c Stickoxydentwickler.
b, *d* Glashähne.
e Schwefelsäurewaschflasche.
f Kaliglasrohr mit dem Tressensilber.
g Quecksilberventil.
h Waschflasche mit Lauge.
i Kolben, in welchem das von *h* kommende Gas mit Luft gemengt wird.

Durch Zählen der in *e* kommenden Blasen ergibt sich annähernd das Mischungsverhältniss zwischen Kohlensäure und Stickoxyd. Vom letzteren passiren etwa acht Blasen per Minute die Schwefelsäure, von der ersteren werden zunächst 4—5-, dann 10—12-, endlich 17—18mal so viele zutreten gelassen. Das Resultat bleibt dasselbe: in *i* sind stets braune Dämpfe zu sehen.

Vierter Versuch. Zur Anwendung gelangt Stickoxyd, das mit dem 100- bis 150fachen Volumen Kohlensäure verdünnt wird. Der Apparat ist wie beim vorigen Versuch, jedoch mit folgenden kleinen Modificationen zusammengestellt: bei α lässt ein Quecksilberventil den Überschuss vom Stickoxyd entweichen, und an Stelle des Mischgefässes *i* befindet sich ein mit Jodkaliumstärkelösung beschicktes Absorptionskölbchen. Bei β wird dem Gasstrom Luft zugemischt. Vom Kohlendioxyd kommen fünf Blasen in der Secunde, auf 100—150 Blasen desselben eine Blase Stickoxyd. Ergebniss: In kurzer Zeit wird die Jodkaliumstärke blau.

Fünfter und sechster Versuch. (Genau nach Calberla, jedoch mit Anwendung von Jodkaliumstärke als Indicator.)

Schema des Apparates:

Luftgasometer → Waschflasche → Verbrennungsrohr → Absorptionskölbchen.

Im Verbrennungsrohr befindet sich nächst der Eintrittsstelle des Luftstromes ein Schiffchen mit Bleinitrat, dann folgt ein Asbestpfropf, endlich die Tressensilberschichte.

a) Versuch mit 0·5 *mg* Bleinitrat; zwei Luftblasen in der Secunde; deutliche Blaufärbung der Stärke.

b) Versuch mit 0·1 *mg* Bleinitrat (entsprechend 0·018 *mg* Stickoxyd): zwei Luftblasen per Secunde: Bildung eines blauen Ringes an der Eintrittsstelle des Gasstromes ins Reagens.

Dass vor dem Erhitzen des Bleisalzes durch längere Zeit ein Luftstrom über das glühende Silber geleitet wurde, der natürlich die Jodkaliumstärke nicht veränderte, versteht sich von selbst, ebenso dass das Erhitzen vom salpetersauren Blei nur ganz allmälig geschah.

Nach dem Auseinandergesetzten erscheint es mir fraglich, ob das glühende Silber überhaupt eine specifische Wirkung auf die Stickoxyde ausübt. Darüber müssten noch besondere Versuche angestellt werden.

Die Consequenzen für die Praxis der Elementaranalyse ergeben sich aus dem Gesagten von selbst.

3. Verhalten des Stickoxydes in Berührung mit elektrisch glühenden Spiralen anderer Edelmetalle.

Um das Stickoxyd endlich den höchsten überhaupt erreichbaren Temperaturen aussetzen zu können, schloss man es in Glasröhren ein, in welchen sich galvanisch erhitzbare Drähte befanden; Gestalt und Grösse der Röhren versinnlicht folgende Skizze:

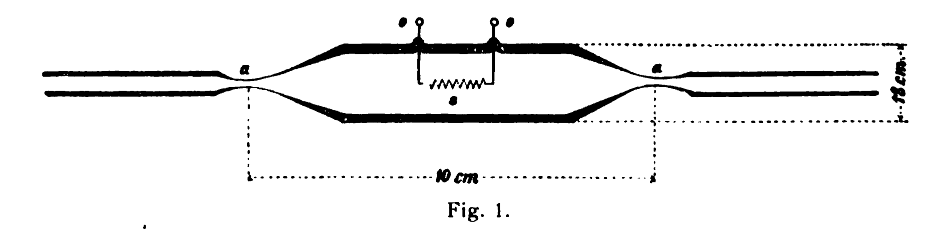


Fig. 1.

Diese Röhren werden zum Versuch vorbereitet, indem man einen mindestens zwei Stunden andauernden Strom von reinem Stickoxyd hindurchleitet und dann bei *a* abschmilzt. Die Dimensionen der Spirale *s* waren: Länge des Drahtes 10 *cm*, Dicke 0·3 *mm*, Anzahl der Windungen 7—8. Als Material wurde erst gewöhnliches Platin, später versuchsweise auch »reinstes« Platin (von Heräus), ferner Platin-Iridium, Platin-Rhodium, endlich auch Palladium benützt. Um die Spirale zu erhitzen, werden die Ösen *o* mit den Polen einer kleinen Dynamomaschine verbunden. Die Stromstärke (es genügen 30—40 Volt-Ampère) wird derart regulirt, dass der Draht blendend weisses Licht ausstrahlt, also eine Temperatur besitzt, welche nicht weit vom Schmelzpunkt des Platins entfernt ist. Dabei erweichen die Spiralen derart, dass sie sich infolge ihres Gewichtes meist mehr oder weniger deformiren, namentlich wenn sie nicht genau vertical gestellt sind. (Dass sie häufig bei zufällig eingetretener kleiner Zunahme

der Stromstärke vorzeitig abschmelzen, braucht kaum erwähnt zu werden.)

Sobald die Spirale glüht, wird der Inhalt des Rohres in kurzer Zeit braun, nach 2—3 Stunden nimmt die Intensität der Farbe ab, und nach etwa einem halben Tage erscheint das Gas wieder farblos. Dies beweist, dass unter den angegebenen Verhältnissen eine vollständige Zerlegung des Stickoxydes gelingt.

Auf dieses Verhalten liesse sich ein Verfahren zur gasometrischen Analyse des Stickoxydes gründen, wenn beim Glühen der Spiralen nicht eine Erscheinung auftreten würde, welche ein solches Bestreben ganz unrealisirbar macht: es ist dies die Zerstäubung des Platins und seiner Stellvertreter. Schon nach wenigen Stunden sind einzelne Theile des Rohres, namentlich jene, die sich in der Nähe der Spirale befinden, mit einem schwarzen Spiegel bedeckt, der sich mitunter in Form eigenthümlicher Curven an die Innenwand anlegt. Gegen Ende des Versuches ist der Überzug so dicht, dass man oft Mühe hat, sich über die Farbe des Gases zu orientiren.

Natürlich war zu erwarten, dass das zerstäubende Metall Sauerstoff, Stickstoff und dessen Oxyde derart absorbiren würde, dass man aus der Zusammensetzung des Übrigbleibenden kaum einen Schluss auf die des ursprünglichen Gases zu ziehen berechtigt wäre. Versuche, welche zur Entscheidung der Frage mit Luft angestellt wurden, haben jene Vermuthung bestätigt. Beispielsweise wird eine der Röhren mit chlorcalciumtrockener Luft gefüllt und die Spirale acht Stunden in heftigem Glühen erhalten: Sauerstoffgehalt der Luft nun (nach eudiometrischer Analyse): 18·9% statt 20·87; Gewichtsverlust der Spirale = zerstäubtes Platin 3·5 *mg* oder 2% vom Gewicht des Drahtes. Ein andermal, wobei die Spirale nach fünfstündigem Glühen abgeschmolzen war, fand man 19·2% Sauerstoff und 3·3 *mg* Gewichtsverlust.

Diese Erscheinungen änderten sich nicht, als man an Stelle des gewöhnlichen Platindrahtes solchen aus »reinstem« Platin nahm, um dem Einwand auszuweichen, es sei der Sauerstoffgehalt der eingeschlossenen Luft möglicherweise durch Verunreinigungen des Metalls vermindert worden. Auch die oben

erwähnten Legierungen des Platins verhielten sich nicht anders wie dieses selbst. Die Zerstäubung scheint im Stickoxyd intensiver zu sein, wie in der Luft.

Mit dem Angegebenen stehen die Daten in Einklang, die bei der Analyse von dem aus Stickoxyd erhaltenen Sauerstoff-Stickstoffgemisch gewonnen worden sind: der Sauerstoffgehalt war immer kleiner, als die Rechnung für reines Stickoxyd verlangt. Beispielsweise wurden 47·4, 47·7 und 46·7 Volumenpercente statt 50% gefunden.

Versuche mit glühendem Palladiumdraht, welcher nach Cl. Winkler Stickoxydul leicht zerlegt,[1] ergaben keine besseren Resultate. In dem oben beschriebenen Apparate zeigte die Spirale auch die Erscheinung des Zerstäubens, die das Resultat hier in noch höherem Masse beeinflussen musste. Als man die von Winkler für die Zersetzung von Lustgas empfohlene Capillare[2] anwandte, erschien das Stickoxyd nach einmaligem Passiren des Röhrchens noch braun, obwohl die Stromstärke derart war, dass eine kleine Steigerung derselben das Abschmelzen des Drahtes zur Folge hatte. Ein mehrmaliges Hin- und Hersenden einer und derselben Gasmenge (wie es Winkler beim Stickoxydul anräth) ist in unserem Falle natürlich ausgeschlossen, weil wir keine Sperrflüssigkeit haben, welche Salpetrigsäureanhydrid vollkommen intact liesse.

---

[1] Anleitung zur Untersuchung der Industriegase, II, 427.

[2] Daselbst, II, 260.

Über die Reaction zwischen Sauerstoff und Stickoxyd. Notiz zur Lehre von der chemischen Induction

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Schon wiederholt ist darauf hingewiesen worden, dass zum Einleiten der Reaction zwischen zwei Körpern manchmal die Gegenwart eines dritten erforderlich ist. Reine Körper verhalten sich dem entsprechend oft ganz anders als unreine.

Bunsen und Roscoë nennen in ihrer classischen Untersuchung über die Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas bekanntlich jeden Act, durch welchen der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit zwischen zwei Körpern hergestellt wird, »chemische Induction.« Später hat sich Kessler mit dem Gegenstand beschäftigt, indem er einige einschlägige Processe von allgemeinen Gesichtspunkten betrachtete.[1]

Obwohl die hieher gehörigen Erscheinungen gewiss zum Theil von sehr verschiedenen Ursachen abhängig sind, möchte ich doch einige Fälle zusammenstellen, welche die Richtigkeit des eingangs Gesagten darthun.

Es soll vor Allem an die zahlreichen Beobachtungen von Traube erinnert werden, welcher u. A. lehrte, dass sich Blei, Zink, Palladiumwasserstoff, Natrium und Kupfer im trockenen

[1] Poggendorff's Annalen, **195** (1863) 218.

Zustande nicht oxydiren und dass wasserfreies Kohlenoxyd im trockenen Sauerstoff nicht brennt. Gelegentlich bemerkt er sogar: »Kein Körper vermag bei gewöhnlicher Temperatur auf Sauerstoff zu wirken.«[1]

Einige andere Beispiele: Trockenes Chlor wirkt nicht auf gewisse Metalle,[2] Schwefelwasserstoff nicht auf Schwefeldioxyd bei Abwesenheit von Wasser,[3] reine Salpetersäure reagirt nicht mit Schwefelwasserstoff.[4] Stickoxyd und Schwefligsäureanhydrid sind nach einer Angabe im trockenen Zustande ohne Wirkung auf einander.[5] Reine und unreine schweflige Säure verhalten sich zu chlorsaurem Silber u. s. w. ganz verschieden,[6] flüssiger Chlorwasserstoff ist weniger reactionsfähig wie Salzsäure,[7] trockenes Fluorwasserstoffgas ist ohne Wirkung auf Glas,[8] Oxalsäure und Wasserstoffsuperoxyd reagiren nicht auf Permanganat bei Abwesenheit von Manganoxydulsalz.[9] Reiner Thioharnstoff lässt sich schwer mit Quecksilberoxyd entschwefeln.[10]

Wenn wir, abgesehen von diesen zum Theil aufs Gerathewohl herausgegriffenen Beispielen noch auf die zahllosen Reactionen mit Sauerstoff- und Halogen-»Überträgern« verweisen, so erscheint wohl der Wunsch gerechtfertigt, es sollte womöglich jede chemische Reaction einmal mit sorgfältigst gereinigten Substanzen versucht werden.

Das Resultat eines solchen Experimentes mag wie immer ausfallen, es bleibt selbst dann werthvoll, wenn die Versuchs-

---

[1] Ber. der D. chem. Ges., **18**, 1881.

[2] Kreussler, Ber. der D. chem. Ges., 1891, 3947.

[3] Cluzel, W. Schmid, Gmelin-Kraut's Handbuch, **1**, **2**, 219.

[4] Kemper, detto.

[5] Leconte, Gmelin-Kraut's Handbuch, **1**, **2**, 453. Eine gegentheilige Angabe rührt von Thomson her.

[6] Stas, Untersuchungen über die Gesetze der chem. Proportionen, 67.

[7] Gmelin-Kraut's Handbuch, **1**, **2**, 380.

[8] Gmelin-Kraut's Handbuch, **1**, **2**, 434.

[9] Harcourt, Jahresbericht für Chemie, 1864, 9. R. Engel, Ber. der D. chem. Ges., 1891, Ref. 621. Kessler, Pogg. Ann., 195, 227 (1863).

[10] Traube, Ber. der D. chem. Ges., **18**, 461.

bedingungen auch nur eine bestimmte Verunreinigung mit Sicherheit ausschliessen.[1]

Von diesem Gesichtspunkte aus und mit Rücksicht auf den obcitirten Ausspruch Traube's habe ich untersucht, ob Stickoxyd und Sauerstoff aufeinander reagiren, wenn sie vollkommen getrocknet und von höheren Oxyden des Stickstoffes frei sind. Es wäre ja denkbar, dass sowohl Wasser wie Stickstofftetroxyd oder Salpetersäure »inducirend« auf das Gemisch $NO + O$ wirken.

Versuche.

1. Stickoxyd wird aus Eisensulfat + Kaliumnitrat + Salzsäure entwickelt, mit Wasser, Natronkalk und concentrirter Schwefelsäure gereinigt und längere Zeit durch ein dünnwandiges, Phosphorpentoxyd enthaltendes Glasrohr geleitet, das an beiden Enden entsprechend verjüngt ist. Nach dem Zuschmelzen bringt man dasselbe in ein weites, starkwandiges Rohr, welches ebenfalls mit Phosphorsäureanhydrid beschickt ist und dann wie das erste Röhrchen ausgezogen wird. Auch das weite Rohr wird nach dem Füllen mit Sauerstoff (aus Kaliumchlorat) zugeschmolzen.

Der so zusammengestellte Apparat kommt auf 8 Stunden in den Schiessofen, dessen Thermometer 125° zeigt, damit an den Wänden adhärirendes Wasser sicher ausgetrieben wird und bleibt dann noch vier Tage bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit wird eine Spitze des inneren Rohres durch Schütteln abgebrochen: sofort tritt Bräunung ein.

2. Die Gase bleiben in einem ebenso adjustirten Apparatchen zehn Tage mit möglichst wasserfreiem Ätzkali in Berührung. Nach dem Zertrümmern des Innenrohres erfolgt augenblickliche Braunfärbung.

Diese (selbstverständlich wiederholt mit demselben Erfolge angestellten) Versuche zeigen, dass Stickoxyd

[1] Seit längerer Zeit beabsichtige ich in dieser Hinsicht u. A. auch das Chlorknallgas zu untersuchen; es scheint mir nicht unwahrscheinlich, dass es im absolut trockenen Zustande nicht lichtempfindlich ist.



und Sauerstoff auch dann aufeinander reagiren, wenn sie vorher andauernd mit Ätzkali oder Phosphorpentoxyd behandelt worden sind.

Traube's Satz: »Kein Körper vermag sich im trockenen Zustande direct mit Sauerstoff zu verbinden« findet mithin auf Stickoxyd nicht Anwendung.

Bemerkungen über die Einwirkung von Ätzkali auf Stickoxyd

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Nach einer Angabe von Gay-Lussac[1] soll beim Stehenlassen von Stickoxyd über Kalilauge im Laufe eines Vierteljahres eine Volumsverminderung auf 25 Procent und völlige Umwandlung in Stickoxydul erfolgen. Ausserdem entstehe Nitrit, welches sich in Krystallen abscheide. Darnach würde die Umsetzung genau im Sinne der Gleichung:

$$4NO + 2KOH = N_2O + H_2O + 2KNO_2$$

stattfinden.

Russell und Lapraik[2] haben Gay-Lussac's Versuch wiederholt, die Einwirkung jedoch 11 bis 12 Monate lang vor sich gehen lassen. Die Contraction war in zwei Versuchen etwas grösser als 75%, eine Analyse des entstandenen Gases ist nicht angegeben. Die genannten Forscher haben auch Versuche unter Anwendung höherer Temperatur gemacht, aber auch hiebei mussten die in Rede stehenden Körper sehr lange in Berührung bleiben, z. B. wurde einmal 14 Tage auf 100° erhitzt und dann noch monatelang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Trotzdem war die Einwirkung keine voll-

[1] Gmelin-Kraut's Handbuch, 1, 2, 454.

[2] Journ. of the chem. Soc., 1877, II, 37.

ständige, denn das analysirte Product enthielt etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$% Stickoxyd; ausser diesem wurden darin gefunden:

6·5—15·1% Stickstoff und
82·3—92·0% Stickoxydul.

Unter den bisher geübten Bedingungen reagiren also Stickoxyd und Ätzkali langsam, beziehungsweise unvollständig aufeinander. Da zu erwarten war, dass man bei Anwendung höherer Temperatur oder festen Ätzkalis eine raschere Einwirkung erzielen können würde, habe ich in dieser Richtung Versuche unternommen. Veranlassung hiezu bot nebenbei der Wunsch, zu erfahren, wesshalb Russell und Lapraik bei ihren Versuchen so wechselnde Mengen von Stickoxydul erhalten hatten. Übrigens schien mir ein erneuertes Studium der Reaction schon desshalb wünschenswerth, weil die in Rede stehenden Autoren ihr Stickoxydul meist nur durch Absorption mit Alkohol, also auf einem Wege ermittelt hatten, der nicht die Genauigkeit einer eudiometrischen Analyse aufweisen kann.

Von den erwähnten Wünschen hat sich nur der eine realisiren lassen. Schon bei den Vorversuchen fand man, dass festes Ätzkali auf Stickoxyd ausserordentlich leicht einwirkt. Dagegen ist es leider nicht gelungen, die Bedingungen aufzufinden, von denen der Stickoxydulgehalt des Einwirkungsproductes abhängt. Selbst wenn unter scheinbar ganz gleichen Umständen gearbeitet wurde, schwankte derselbe zwischen etwa 83 und 92 Procenten. Auch höhere und niedrigere Werthe wurden erhalten.

Wir wenden uns zur Besprechung der Versuchsdetails.

Das Ätzkali, welches zur Verwendung kam, war theils gewöhnliches reines (»alkoh. dep.« von Trommsdorff), theils solches, das unmittelbar vor dem Gebrauche im Silbertiegel bei Rothgluht geschmolzen worden war. Dieses letztere wird im Folgenden kurz als »wasserfreies« Ätzkali bezeichnet. Es

ist, wie bekannt, nicht rein, sondern enthält Silber und Kaliumhyperoxyd.[1]

Einwirkungstemperatur.

Zur Ermittlung der Temperatur, bei der eine lebhaftere Einwirkung von Kali auf Stickoxyd stattfindet, werden die beiden Körper — Ätzkali »wasserfrei« — in einem Einschlussröhrchen im Schwefelsäurebad erhitzt. Bei 112—113° tritt die Reaction ein, welche sich durch reichliche Bildung von Gasblasen an der Kalioberfläche zu erkennen gibt. Infolge des chemisch entstandenen Wassers verschmiert sich das Stängelchen an der Rohrwand.

Weitere Versuche.

1. Anwendung von »wasserfreiem« Ätzkali.

Um die Grösse der Contraction zu bestimmen, wurde eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen die Einwirkung etwa bei der Temperatur des siedenden Amylalkohols vor sich ging.

Stickoxyd aus Quecksilber + Natriumnitrit + Schwefelsäure wird im Quecksilbergasometer aufgefangen und von hier in ein Absorptionsrohr geleitet, das sich vorläufig in der Bunsen'schen Eudiometerwanne befindet. Nach dem Ablesen von Volumen, Temperatur u. s. w. kommt dasselbe in ein weites Glasrohr, welches in der bei Hofmann's Dampfdichtebestimmung üblichen Weise als Dampfmantel zu dienen hat und so adjustirt ist, dass der condensirende Amylalkohol immer wieder ins Kochgefäss zurückfliesst. Ein im Dampf befindliches Thermometer zeigt 125°.

Bringt man nun eine am Platindraht befindliche Kugel »wasserfreien« Ätzkalis in das Stickoxyd, so sieht man in kurzer Zeit eine Contraction eintreten, die nach etwa zwei Stunden nicht mehr zunimmt. Zur Sicherheit bleibt der Apparat noch eine Stunde in Gang. Nach dem Abkühlen lasse ich die Kalikugel noch 12 Stunden im Absorptionsrohr, bringe dieses dann wieder in die Quecksilberwanne, und ermittle die zur

---

[1] Meunier, J. f. pr. Ch., **98**, 221.

Volumsreduction erforderlichen Daten. Schliesslich gelangt das zurückgebliebene Gas ins Eudiometer und wird durch Verpuffung mit dem zwei- bis dreifachen Volum Wasserstoff auf seinen Stickoxydulgehalt geprüft.

Von mehreren in dieser Art mit Stickoxyd von einer Darstellung durchgeführten Versuchen sei folgender als Beispiel mitgetheilt:

	p	v	t	v_1 [1]
Trockenes Stickoxyd angewandt	675·6 *mm*	168·9	15·6	107·95
Gas nach Einwirkung von KOH	562·1	48·0	15·9	25·50
Contraction				82·45
			oder	76·5 %.

Analyse des entstandenen Gases:

	p	v	t	v_1 [1]
Feuchtes Gas	261·4 *mm*	125·5	16·2	30·97
Nach Zulassung von Wasserstoff	364·6	234·6	16·2	80·75
Nach der Explosion [2]	310·3	176·8	16·5	51·74
Contraction				29·01.

Dem entspricht die Zusammensetzung:

Stickoxydul .... 93·7%.
Stickstoff .... 6·3%.

Andere Versuche ergaben:

Contraction	77·3,	78·1,	75·7,	77·1,	77·3,	77·9 %
Stickoxydul	nicht bestimmt			88·3,	85·8,	80·4 .

Wir sehen also, dass bei der Einwirkung von festem Ätzkali auf Stickoxyd ebenso wie bei der Anwendung von Lauge ein Gemisch von Stickoxydul und Stickstoff entsteht. In dem

[1] p = Druck, v = corr. Volumen, t = Temperatur, v_1 = Volumen auf 0° und 1 *m* Druck reducirt.

[2] Dieselbe erfolgte häufig erst nach Zulassung einer kleinen Knallgasmenge.

Ätzkali lässt sich nach der Reaction Nitrit mit Leichtigkeit, Nitrat dagegen nicht nachweisen (Reagentien: Diphenylamin, Sulfanilsäure und Naphtylamin, KJ-Stärke; *p*-Toluidin).

Der Vorgang kann wohl nur erklärt werden, indem man annimmt, dass nebeneinander die folgenden zwei Reactionen stattfinden:

$$4NO + 2KOH = N_2O + 2KNO_2 + H_2O \text{ (Contraction } 75\%)$$

und

$$3NO + 2KOH = N + 2KNO_2 + H_2O \text{ (Contraction } 83 \cdot 3\%).$$

Dass primär nur Stickoxydul entstünde, welches zum Theil secundär zu Stickstoff reducirt werden würde, ist bei meinen Versuchen ebenso ausgeschlossen, wie bei denen von Russell und Lapraik, weil Stickoxydul, wie ich mich überzeugt habe, gegen festes Ätzkali dieselbe Indifferenz zeigt, wie gegen Lauge.[1]

Wesshalb die Stickstoffbildung einmal mehr, ein andermal weniger hervortritt, kann ich nicht angeben. Sollten die Temperatur (die ja momentan in der unmittelbaren Nähe der Kalikugel eine höhere sein kann) und der schwankende geringe Wassergehalt vom Ätzkali so bedeutenden Einfluss ausüben können?

Bei näherer Betrachtung der Versuche, bei denen Contraction und Zusammensetzung des entstandenen Gases ermittelt worden sind, zeigt sich noch Folgendes.

Berechnet man aus dem Stickoxydulgehalt von:

$$88 \cdot 3,\ 85 \cdot 8,\ 80 \cdot 4 \text{ und } 93 \cdot 7\%$$

die entsprechende Contraction, so ergibt sich dieselbe zu:

$$76 \cdot 4,\ 76 \cdot 7,\ 77 \cdot 2 \text{ und } 75 \cdot 8\%;$$

gefunden wurden aber:

$$77 \cdot 1,\ 77 \cdot 3,\ 77 \cdot 9 \text{ und } 76 \cdot 5\%.$$

Die Übereinstimmung ist keine gute, denn die beobachteten Werthe sind um 0·6—0·7% grösser, als die berechneten. Der

[1] Berthelot, J. B. f. Ch., 1857, 129.

Grund liegt jedenfalls in den oben erwähnten Beimengungen des im Silbertiegel bei Luftzutritt geschmolzenen Ätzkalis. Namentlich das Kaliumhyperoxyd kommt hiebei in Betracht, weil es sich mit Stickoxyd zu Nitrit verbindet,[1] daher die Contraction vergrössert. Ein anderes als »wasserfreies« Ätzkali war bei diesen Versuchen nicht anwendbar; das gewöhnliche Präparat wird bei höherer Temperatur im Stickoxyd flüssig und macht dadurch Ablesungen unmöglich. Übrigens verläuft die Reaction hiebei nicht wesentlich anders. Von den vielen Versuchen sei nur einer erwähnt.

2. Versuch mit wasserhältigem Ätzkali.

Ein Einschlussrohr, in welchem sich ein Stängelchen (circa 5 *g*) Ätzkali befindet, wird durch Verdrängung der Luft mit Stickoxyd gefüllt, zugeschmolzen und 40 Stunden auf 170° bis 175° erhitzt. Das resultirende Gas wird im Eudiometer erst mit einer Eisenvitriollösung-Papiermachékugel behandelt, dann (weil die Tension der Eisenlösung nicht bekannt ist und auch etwas davon an der Rohrwand haften geblieben) getrocknet und durch Verpuffung mit Wasserstoff analysirt.

	p	v	t	v_1
Feuchtes Gas	290·2	146·0	15·0	40·16
Nach Behandlung mit $FeSO_4$, getrocknet	287·4	145·8	14·2	39·83
Nach Zulassung von H, getrocknet	445·2	303·4	13·9	128·54
Nach der Explosion, getrocknet	393·5	253·2	13·7	94·88
Contraction				33·66

Die Umsetzung zwischen dem Kali und dem Stickoxyde war also eine vollständige; aus der Contraction berechnet sich der Stickoxydulgehalt des Einwirkungsproductes zu 84·5%.

[1] Harcourt, Jahresbericht für Chemie, 1861, 170.

Eine Reihe von Versuchen hatte endlich die Anwendung höchst concentrirter Lauge (von 50—75%) zum Zwecke, doch gelang es selten, ein Experiment in der gewünschten Art zu Ende zu führen; durch das genannte Reagens wird das Glas eben derart angegriffen, dass die Röhren meist springen. Geschieht dies ausnahmsweise einmal nicht, so sieht man schon nach mehreren Stunden statt der Lauge eine Gallerte von Kaliumsilicatlösung im Rohr, welche natürlich schlecht auf's Stickoxyd einwirkt. Wenigstens wurde wiederholt nach zwanzigstündigem Erhitzen noch unangegriffenes Stickoxyd nachgewiesen.

Die Pikrinsäure als allgemeines Reagens für Guanidine

von

O. Prelinger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

In seiner Abhandlung über Ptomaine berichtet Brieger,[1] dass es ihm gelang, Methylguanidin mit Hilfe von Pikrinsäure zu fällen. Vor Jahresfrist veröffentlichte Prof. Emich[2] »Notizen über das Guanidin«, in welchen er das pikrinsaure Guanidin ausführlich bespricht. Als ich in den Besitz zweier phenylirter Guanidine gelangte, unterwarf ich sie einer näheren Prüfung über ihr Verhalten zur Pikrinsäure. Das Resultat dieser Untersuchung theile ich im Kurzen mit.

Pikrinsaures α-Triphenylguanidin.

Das Triphenylguanidin wurde als Zersetzungsproduct des Thiocarbanilids erhalten. Wird dieses nämlich über seinen Schmelzpunkt (153°) hinaus einige Zeit lang erhitzt, so spaltet es sich, wie V. Merz und W. Weith[3] nachgewiesen haben, in Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und α-Triphenylguanidin. Letzteres wurde mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, mit Ammoniak gefällt und aus heissem Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das so erhaltene Product zeigte den normalen Schmelzpunkt von 143°.

---

[1] Untersuchungen über Ptomaine, III, S. 33.
[2] Monatshefte für Chemie, 1891, S. 23.
[3] Zeitschrift für Chemie, 1869, S. 583.

Die äquivalenten Mengen von Säure und Base wurden nun gesondert in heissem Alkohol gelöst und heiss zusammengeschüttet. Beim Erkalten des Gemisches setzte sich alsbald ein Niederschlag ab, der nach dem Waschen mit kaltem Alkohol analysenrein war.

0·2116 *g* bei 100° getrockneter Substanz ergaben nach der Verbrennung 0·0748 *g* H_2O und 0·4486 *g* CO_2.

0·3537 *g* Substanz ergaben nach Dumas verbrannt 54·0 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° und 732·3 *mm*.

	Berechnet für $CH_2.(C_6H_5)_3.N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C	58·103	57·81
H	3·883	3·92
N	16·321	16·73

Das Pikrat ist von sattgelber Farbe (gefälltes ist heller als umkrystallisirtes), setzt sich gut ab und zeigt bei mikroskopischer Betrachtung ähnliche Gestalten, wie sie Prof. Emich beim pikrinsauren Guanidin beschrieben hat.

In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr schwer löslich. 250 cm^3 einer bei 15° gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen 0·0205 *g* Rückstand, d. h.:

100 Theile Lösung enthalten 0·0082 Theile, oder 1 Theil der Verbindung benöthigt 12.200 Theile Wasser von 15° zur Lösung.

(Die Platinverbindung $(C_{19}H_{17}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, welche bis heute für das schwerlöslichste Triphenylguanidinsalz gegolten hat, braucht bei 0° 1100 Theile Wasser zur Lösung.)

In heissem Wasser löst sich das Pikrat etwas reichlicher. Heisser Alkohol nimmt ziemlich viel davon auf. In Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff ist die Verbindung schwer, in Petroleumäther gar nicht löslich. Chloroform und Aceton hingegen sind gute Lösungsmittel. Lässt man das Pikrat langsam aus Aceton krystallisiren, so erhält man über millimeterlange, durchsichtige, luftbeständige, wahrscheinlich monokline Krystalle, welche ein Molekül Krystallaceton gebunden halten.

1·1580 *g* der lufttrockenen und zerriebenen Krystalle hinterliessen nach einstündigem Trocknen bei 92° einen Rückstand von 1·0405 *g*. Dies entspricht 10·15% Krystallaceton. Die berechnete Menge für ein Molekül Krystallaceton ist 10·104%.

Das pikrinsaure Triphenylguanidin reagirt neutral. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt es bei 176° zu schmelzen und ist bei 178° (o. C.) völlig flüssig. Am heissen Platinblech verbrennt es mit stark russender Flamme unter Hinterlassung eines leicht verbrennbaren, kohligen Rückstandes.

Zur Erkennung und Bestimmung des α-Triphenylguanidins als pikrinsaures Salz. Die Schwerlöslichkeit des Salzes (es kommt diesbezüglich beinahe dem Baryumcarbonat gleich) liess schon erwarten, dass noch sehr verdünnte Lösungen der Base durch Pikrinsäure gefällt würden.

Die angestellten Versuche ergaben, dass Lösungen, die einen Theil des Triphenylguanidins in 8000 Theilen Wasser enthalten, augenblicklich, solche von der Verdünnung 1 : 10.000 nach einigen Secunden gefällt werden. Eine Lösung von 1 : 22.000 ergab nach achtstündigem Stehen noch immer einen deutlichen Niederschlag. Ammoniak hindert die Fällung nicht.

Auch zur annähernden quantitativen Bestimmung kann das Pikrat benützt werden.

0·1722 *g* Triphenylguanidin wurden mit Hilfe von wenig Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 cm^3 verdünnt. 25 cm^3 davon wurden heiss mit Pikrinsäure gefällt, 48 Stunden stehen gelassen, filtrirt, wiederholt mit Wasser gewaschen und bei 104° getrocknet. Es resultirten 0·0755 *g* des Pikrates oder 97·5% der angewandten Base.

Pikrinsaures Phenylguanidin.

Für die Untersuchung des Verhaltens des Phenylguanidins zur Pikrinsäure überliess mir Prof. Emich einen Theil des von ihm bei der Spaltung von Phenylbiguanid[1] erhaltene Phenylguanidinaurochlorates. Dasselbe wurde in Wasser gelöst, mit

[1] F. Emich, Über die Biguanide. Monatshefte für Chemie. 1891. S. 5.

Schwefelwasserstoff zerlegt, filtrirt, und das Filtrat zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes im Vacuum über Natronkalk stehen gelassen. Die Lösung gab mit Pikrinsäure sofort einen krystallinischen Niederschlag, der sich bei mikroskopischer Betrachtung aus feinen, langen Nadeln und zarten Blättchen bestehend, auswies.

In Verdünnungen über 1 : 3000 bildeten sich nur mehr die ersteren. Lösungen von 1 : 7800 mit Pikrinsäure versetzt, bildeten bei 0° nach einigen Stunden noch deutliche Nadeln aus, weiter gehende Verdünnungen wurden nicht mehr gefällt.

Das pikrinsaure Phenylguanidin ist von sattgelber Farbe, löst sich schwer in Wasser, leicht in Aceton und reagirt neutral. Der Schmelzpunkt der Verbindung ist kein scharfer. Im Capillarrohr erhitzt, beginnen sich bei 208° kleine Tröpfchen zu bilden, welche allmälig bis 214° (o. C.) zunehmen, bei welcher Temperatur die ganze Masse plötzlich zusammenschmilzt.

Fassen wir alle bisherigen Beobachtungen zusammen, so lässt sich daraus unschwer erkennen, dass die Pikrinsäure wahrscheinlich als allgemeines Reagens für die Guanidine gelten kann. Weitergehende Untersuchungen werden die Vermuthung wohl bestätigen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

VII. SITZUNG VOM 10. MÄRZ 1892.

In Verhinderung des Herrn Vicepräsidenten führt Herr Intendant Hofrath F. Ritter v. Hauer den Vorsitz.

Der Secretär legt die erschienenen Hefte VIII—X (October—December 1891), Abth. I, und VIII—X (October bis December 1891), Abth. II. b. des 100. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Der Vicepräsident, Herr Hofrath J. Stefan, übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von Dr. Gustav Jäger: »Über die Capillaritätsconstanten nichtwässeriger Lösungen.«

Das c. M. Herr Hofrath Prof. E. Ludwig übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz ausgeführte Arbeit des Herrn Heinrich Aufschläger: »Über die Bildung von Cyanid beim Erhitzen stickstoffhältiger organischer Körper mit Zinkstaub.«

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet eine Arbeit des Herrn Dr. Rudolph Wegscheider in Wien: »Über Ester von abnormer Structur.«

Die Herren Prof. Dr. Ph. Knoll und Dr. A. Hauer in Prag übersenden eine Abhandlung: »Über das Verhalten der protoplasmaarmen und protoplasmareichen quergestreiften Muskelfasern unter pathologischen Verhältnissen.«

Die Herren Dr. J. Elster und H. Geitel in Wolfenbüttel übersenden eine Abhandlung unter dem Titel: »Beobachtungen des atmosphärischen Potentialgefälles und der ultravioletten Sonnenstrahlung.«

Der Secretär legt eine von Herrn F. J. Popp in Deutsch-Giesshübel eingesendete Mittheilung vor, welche die Frage behandelt: »Wie oft dreht sich die Erde in einem Jahre um ihre Axe?«

Das w. M. Herr Oberbergrath Ed. v. Mojsisovics überreicht eine Abhandlung von Dr. A. Bittner in Wien: »Über Echiniden des Tertiärs von Australien.«

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: »Über die Oxydation von bisecundärem Pentaäthylphloroglucin durch den Luftsauerstoff«, von Herrn Carl Ulrich.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Der Kalender der Babylonier.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Voyage of H. M. S. Challenger 1873—1876. Report on the scientific results. Deep-Sea Deposits. Published by Order of Her Majesty's Government, London, 1891; 4°.

Über das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum von Dr. B. Hasselberg und die Structur des Wasserstoffes.[1]

I. Theil.

Empirisch-inductive Abtheilung

von

Prof. Dr. **Anton Grünwald.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1892.)

I.

1. Dr. J. J. Balmer hat in den »Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft in Basel«, 7. Theil, 1885, S. 548, in einer »Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffes« (siehe auch Wiedemann's Ann., XXVI, S. 80) gezeigt, dass die Wellenlängen eines Theiles der Strahlen im Linienspectrum des Wasserstoffes: $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta \ldots$, welche der letztere namentlich bei hohen Temperaturen emittirt, in einfachen rhythmischen Beziehungen zu einander stehen, so zwar, dass sich irgend eine dieser Wellenlängen durch die Formel

$$\lambda = h \cdot \frac{m^2}{m^2-4} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h}\left[1 - \frac{4}{m^2}\right]$$

$$m = 3, 4, 5, 6 \ldots$$

darstellen lässt, wo m eine positive ganze Zahl $m \gtreqless 3$ und h eine von ihr unabhängige Constante ist.

Setzt man $m = n+2$, um den aufeinanderfolgenden Linien $H_\alpha, H_\beta, H_\gamma, H_\delta \ldots$ statt der Zahlen $3, 4, 5, 6 \ldots$ die Zahlen $1, 2, 3, 4 \ldots$ als Indices zuweisen zu können, und bezeichnet die dem Index n

---

[1] Siehe Akadem. Anzeiger Nr. IX und Nr. XIX vom 17. April und 9. October 1890.

entsprechende Wellenlänge mit λ_n, so gilt für die genannten Linien die Formel:

$$\lambda_n = h \cdot \frac{(n+2)^2}{n(n+4)} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{h}\left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right] \qquad 1)$$

$$(n = 1, 2, 3, 4 \ldots)$$

und es bestehen die Proportionen

$$\frac{1}{\lambda_1} : \frac{1}{\lambda_2} : \frac{1}{\lambda_3} : \frac{1}{\lambda_4} : \ldots : \frac{1}{\lambda_n} =$$

$$= 1 - \frac{4}{3^2} : 1 - \frac{4}{4^2} : 1 - \frac{4}{5^2} : 1 - \frac{4}{6^2} : \ldots : 1 - \frac{4}{(n+2)^2}. \qquad 2)$$

Wir machen hier mit Rücksicht auf die folgenden Untersuchungen besonders darauf aufmerksam, dass die vorstehenden Proportionen von dem besonderen Werthe der Grösse h unabhängig sind, mithin ähnliche Proportionen auch für andere Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \ldots \lambda_n$ und andere Constanten h bestehen könnten, welche von den obigen zu den Linien H_α, H_β, H_γ, H_δ.. gehörigen verschieden sind.

Da die beobachteten Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \ldots$ der Linien H_α, H_β, H_γ, H_δ... mit kleinen Fehlern behaftet sind, so sind auch die aus ihnen nach der Formel:

$$h = \lambda_n \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right], \quad n = 1, 2, 3, 4 \ldots \qquad 3)$$

berechneten Werthe von h (die Giltigkeit des Balmer'schen Gesetzes vorausgesetzt) nicht ganz gleich, sondern weichen von dem wahren Werthe um entsprechende kleine Fehler ab. Nimmt man den Mittelwerth derselben als den wahrschein. lichsten Werth von h und geht mit diesem in die Formel 1) ein, so erhält man die ausgeglichenen Werthe der zu den Linien H_α, H_β, H_γ, H_δ... gehörigen Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4 \ldots$

Die Balmer'sche Formel hat sich, seitdem ihr Entdecker seine erste Notiz veröffentlichte, vollkommen bewährt. Vergl. Ed. Hagenbach: »Balmer'sche Formel für die Wasserstofflinien« in den Verhandl. der Naturf. Gesellschaft in Basel, 8. Theil, 1886, S. 242.

Sie gibt in der That für $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ bis $n = 14$ die bekannten Wasserstofflinien.

Nach den neuesten mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Messungen von H. A. Rowland (»On the relative wavelengths of the Solar Spectrum«, Philos. Magazine (5), vol. 23, 1887) sind die Wellenlängen der ersten zwei Wasserstofflinien H_α ($n = 1$) und H_β ($n = 2$):

$$\lambda_1 = 6562\cdot965, \qquad \lambda_2 = 4861\cdot428.$$

Berechnet man für dieselben nach der Formel 3) die zugehörigen Werthe von h und nimmt aus ihnen das arithmetische Mittel, so ergibt sich

$$h = 3646\cdot081 \text{ Rowland's Scala},$$

was zur Zeit wohl der genaueste Werth der Balmer'schen Constanten h sein dürfte.

Geht man mit ihm in die Formel 1) ein, entnimmt derselben für $n = 1, 2 \ldots 14, 15, 16$ die entsprechenden Wellenlängen λ der aufeinanderfolgenden Wasserstofflinien:

$$H_\alpha : \lambda_1 = 6562\cdot946 \qquad H_\iota : \lambda_9 = 3770\cdot73$$
$$H_\beta : \lambda_2 = 4861\cdot441 \qquad H_\varkappa : \lambda_{10} = 3750\cdot25$$
$$H_\gamma : \lambda_3 = 4340\cdot57 \qquad H_\lambda : \lambda_{11} = 3734\cdot47$$
$$H_\delta : \lambda_4 = 4101\cdot84 \qquad H_\mu : \lambda_{12} = 3722\cdot04$$
$$H_\varepsilon : \lambda_5 = 3970\cdot18 \qquad H_\nu : \lambda_{13} = 3712\cdot07$$
$$H_\zeta : \lambda_6 = 3889\cdot15 \qquad H_o : \lambda_{14} = 3703\cdot95$$
$$H_\eta : \lambda_7 = 3835\cdot49 \qquad \left\{ H_\pi : \lambda_{15} = 3697\cdot25 \right\}$$
$$H_\vartheta : \lambda_8 = 3798\cdot00 \qquad \left\{ H_\rho : \lambda_{16} = 3691\cdot66 \right\}$$

und sucht die ihnen etwa zugehörigen Linien in Rowland's »Photographic map of the Solar Spectrum«, so findet man dort in der That für die ersten 14 Wellenlängen $\lambda_1, \lambda_2 \ldots \lambda_{14}$ Fraunhofer'sche Linien, deren Wellenlängen höchstens bis 0·05 Angst. Einh. von den berechneten abweichen. Die zwei letzten $\lambda_{15} = 3697\cdot25$ und $\lambda_{16} = 3691\cdot66$ dagegen haben keine Vertreter in der mir vorliegenden Mappe des Sonnenspectrums (2. Ausgabe des Jahres 1888), indem die ihnen nächsten ⊙-Linien bei 3697·0 und 3691·45 je um circa 0·2 A. E. von ihnen abstehen.

Der Wasserstoff emittirt unter sehr geringem Drucke und bei geringer Temperatur des elektrischen Funkens ausser den obigen noch zahlreiche andere relativ schwächere Strahlen,

welche das sogenannte zweite oder zusammengesetzte Linienspectrum bilden.

Dieses Spectrum, welches zuerst von Plücker und Hittorf beobachtet und beschrieben, auch von Wüllner untersucht wurde, wird einem zusammengesetzteren Baue der Wasserstoffmolekel zugeschrieben. E. Wiedemann (Wiedem. Ann., 10, 1880) hat es unternommen, die Wärmemenge zu bestimmen, welche erforderlich ist, um diese Molekeln in ihre Elemente zu zerlegen. Die Wellenlängen λ des Spectrums wurden (zuerst 1882, später) 1883 und 1884 von Dr. B. Hasselberg mit der grössten damals erzielbaren Genauigkeit, und zwar: 1883 von $\lambda = 6422 \cdot 67$ bis $\lambda = 4412 \cdot 0$, 1884 von $\lambda = 4497 \cdot 35$ bis $\lambda = 4062 \cdot 07$ (Angström's Scala) gemessen. Siehe Mém. de l'acad. St. Petersburg, »Untersuchungen über das II. Spectrum des Wasserstoffes« (1. Abhandlung, 1882), 2. Abhandlung, 1883 und »Zusatz zu den Untersuchungen etc.«, 1884.

Die eben erwähnten Theile des Spectrums haben die Strecke von $\lambda = 4412 \cdot 0$ bis $\lambda = 4497 \cdot 35$ gemeinschaftlich. Die Vergleichung der Wellenlängen der längs dieser Strecke liegenden identischen Linien, welche nachstehend mit ihren Differenzen zusammengestellt sind, gestattet einen Einblick in die von Dr. Hasselberg hinsichtlich der bloss zufälligen, nicht systemmässigen Fehler erzielten Genauigkeit:

1883	Intensität	1884	Intensität	Differenz	1883	Intensität	1884	Intensität	Differenz
4412·00	2	4411·67	3·4	+0·33	4458·47	1	4458·15	1	+0·32
17·04	2	16·70	2·3	0·34	60·62	3	60·28	3	0·34
43·63	1	43·54	1	0·09	66·64	2·3	66·23	2	0·41
44·72	3	44 61	2	0·11	73·72	3	73·31	2	0·41
47·24	3	46·95	3	0·29	76·64	1	76·15	1·2	**0·49** Max.
49·18	1	49·13	1·2	**0·05** Min.	85·20	2	85·07	2·3	0·13
50·32	1	50·11	1	0·21	89·75	3	89·55	3	0·20
52·60	1	52·24	1	0·36	92·84	1	92·63	1·2	0·21
55·28	1	54·87	1·2	0·41	4497·53	4	4497·35	3	0·18
4456·36	2	4456·10	2	0·26	(neblig)				

Man sieht, dass die Wellenlängen von 1884 die entsprechenden von 1883 um Beträge zwischen 0·05 bis 0·49 Angst. Einh. übertreffen. Die grössten Differenzen, wie 0·49, rühren von Fehlern her, welche nach entgegengesetzten Seiten der betreffenden wahren Wellenlänge, die kleinsten Abweichungen, wie 0·05, von solchen, welche nach derselben Seite der letzteren hin gemacht wurden. Nennt man δ, δ' die muthmasslichen Fehler der Wellenlängen von 1883 und 1884 (beziehlich), so kann man hiernach setzen:

$$\delta' + \delta = 0{\cdot}49, \qquad \delta' - \delta = 0{\cdot}05,$$

woraus

$$\delta' = 0{\cdot}27 \quad \text{und} \quad \delta = 0{\cdot}22$$

beziehungsweise als muthmassliche numerische Fehler der Wellenlängen von 1884 und 1883 folgen.

Ausser den hier besprochenen zufälligen Fehlern haben die Hasselberg'schen Messungen noch die systemmässigen Fehler der Angström'schen Scala, infolge welcher jede Wellenlänge des Hasselberg'schen Wasserstoffspectrums um fast $^1/_{6000}$ ihres Betrages kleiner ist als die entsprechende Wellenlänge nach Rowland's Scala. Genauer ist, wenn λ (H.) irgend eine Wellenlänge nach Hasselberg's Scala, λ (R.) die Wellenlänge derselben Linie nach Rowland's Scala bezeichnet:

$$\lambda\,(\text{R.}) = \lambda\,(\text{H.}) \times 1{\cdot}000151.$$

Denn der mittlere Werth der Balmer'schen Constanten h, welcher aus den von Hasselberg für die Linien H_β, H_γ, H_δ adoptirter Wellenlängen 4860·60, 4340·06, 4101·18 folgt, beträgt 3645·53; und dieser verhält sich zu dem oben erwähnten aus den genauesten Messungen Rowland's abgeleiteten Werthe $h = 3646{\cdot}081$ wie 1:1·000151. Ähnlich findet man für das Verhältniss der Müller und Kempf'schen zur Hasselberg'schen Scala:

$$\lambda\,(\text{Müller und Kempf}) = \lambda\,(\text{Hasselberg}) \cdot \left(1 + \frac{1}{6000}\right) \cdot$$

Die Linien des Spectrums scheinen auf den ersten Blick — mit Ausnahme der darin vorkommenden Linien H_β 4860·60, H_γ 4340·06 und H_δ 4101·18, welche der Balmer'schen Formel 1):

$$\frac{1}{\lambda_n} = \frac{1}{h}\left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right]$$

für $h = 3645 \cdot 53$ und $n = 2, 3, 4$ folgen, keinerlei gesetzmässige rhythmische Beziehungen zu besitzen. Jedenfalls ist es bis jetzt noch Niemandem gelungen, solche zu finden, oder überhaupt einen gesetzmässigen Bau des Spectrums nachzuweisen. Balmer schreibt diesbezüglich in seiner ersten, oben angeführten Notiz: »Mit dem aus sehr zahlreichen Linien bestehenden zweiten Wasserstoffspectrum, welches Herr Dr. Hasselberg in den „Mémoires de l'Académie des Sciences de St. Petersburg" veröffentlichte, steht die Formel in keinem irgendwie nachweisbaren Zusammenhange. Es möchte also der Wasserstoff unter gewissen Verhältnissen des Druckes und der Temperatur sich so verändern, dass das Gesetz der Bildung der Spectrallinien ein vollständig anderes würde.«

Und doch ist das Spectrum, wie gleich gezeigt werden soll, ein äusserst rhythmisches; nur wird sein Rhythmus durch die Anordnung der Linien nach fallenden (oder steigenden) Wellenlängen vollständig verhüllt, indem dadurch heterogene Linien nahe zusammengebracht, rhythmisch-verwandte dagegen weit auseinander gerissen werden. Nur durch eine zweckmässige Gruppirung der Linien wird es möglich, den wunderbaren Rhythmus dieses Spectrums zu enthüllen. Um aber die richtige Gruppirung zu finden, ist unter allen Umständen wegen der grossen Menge von Linien ein bedeutender Aufwand an Zeit, Mühe und Geduld erforderlich, welcher nur durch eine glückliche Induction, eine gute Theorie, oder durch beide zugleich auf ein Minimum reducirt werden kann. Die auf diese (und ähnliche) Untersuchungen verwendete Arbeit wird jedoch durch die weitgehenden Schlüsse reich belohnt, welche ihre Ergebnisse auf die Structur des Wasserstoffes (und der übrigen chemischen Elemente) zu machen gestatten. Ich habe die eingehende Untersuchung des von Dr. B. Hasselberg gegebenen zusammengesetzten Wasserstoffspectrums, mit welchem ich mich 1886/1887 beschäftigt hatte, gegen Ende des Jahres 1889 wieder aufgenommen; ich habe sie seitdem — wesentlich gefördert durch die mir von der hohen kaiserl. Akademie gewährte Unterstützung — mit Erfolg weiter fortgeführt und eröffne nun-

mehr mit derselben die ausführlichen Mittheilungen über meine spectrologischen Forschungen, welche ich zwangslos in entsprechenden Intervallen zu veröffentlichen gedenke.

---

2. Ich stellte mir bei Beginn der vorliegenden Untersuchung zunächst die Aufgabe, ohne jede vorgefasste Meinung die Wellenlängen des Hasselberg'schen Spectrums mit einander in der Absicht zu vergleichen, die etwaigen Wellenlängen zu finden, welche in einfachen rationalen Verhältnissen zu einander stehen, und im Verlaufe dieser Arbeit die sich ergebenden Verhältnisse dieser Art darauf hin zu prüfen, ob sie sich nicht in gesetzmässig fortschreitende Reihen ordnen lassen, deren Glieder rationale Functionen einer die natürliche Zahlenreihe 1, 2, 3, 4 ... durchlaufenden ganzen Zahl n sind.

Bei der Durchführung der diesbezüglichen Rechnungen und Vergleichungen stellte sich heraus, dass überraschend viele Wellenlängen paarweise in Verhältnissen zu einander standen, welche unverkennbar mit den bekannten rationalen Verhältnissen von zweien der Wellenlängen H_α, H_β, H_γ, H_δ ... des einfachen Wasserstoffspectrums übereinstimmten. So ergab sich zum Beispiel:

$$6358 \cdot 54 : 4710 \cdot 33 : 4205 \cdot 46 = H_\alpha : H_\beta : H_\gamma,$$

$$6296 \cdot 90 : 4664 \cdot 90 : 4164 \cdot 59 = H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$$

$$4982 \cdot 54 : 4449 \cdot 13 : 4204 \cdot 39 : 4069 \cdot 17 = H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon$$

$$5551 \cdot 45 : 4956 \cdot 02 : 4683 \cdot 67 : 4533 \cdot 72 : 4440 \cdot 72 =$$

$$= H_\beta : H_\gamma : H_\delta : H_\varepsilon : H_\zeta \quad \text{etc.}$$

Es wurde infolge dessen möglich, die weiteren Rechnungen wesentlich zu vereinfachen. Statt wie bisher jede Wellenlänge mit jeder anderen zu vergleichen, konnte ich mich darauf beschränken, zu prüfen, ob irgend eine Wellenlänge des Spectrums zu einer oder zu mehreren anderen in denselben Verhältnissen stehe, in welchen sich zwei oder mehr Wellenlängen des einfachen Spectrums nach Balmer befinden. Da nun die reciproken Werthe der aufeinanderfolgenden Wellenlängen des einfachen Spectrums in den Verhältnissen

$$1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:\ldots:1-\frac{4}{(n+2)^2}$$

zu einander stehen, so müssen für eine Reihe von n Zahlen, welche den erwähnten Wellenlängen proportional sind: λ_1, λ_2, λ_3, $\lambda_4 \ldots \lambda_n$ die Proportionen 2), d. h.

$$\frac{1}{\lambda_1}:\frac{1}{\lambda_2}:\frac{1}{\lambda_3}:\frac{1}{\lambda_4}:\ldots:\frac{1}{\lambda_n}=$$

$$=1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:\ldots:1-\frac{4}{(n+2)^2}$$

oder

$$\lambda_1:\lambda_2:\lambda_3:\lambda_4:\ldots:\lambda_n=$$

$$=\frac{3^2}{3^2-4}:\frac{4^2}{4^2-4}:\frac{5^2}{5^2-4}:\frac{6^2}{6^2-4}:\ldots:\frac{(n+2)^2}{(n+2)^2-4}$$

bestehen. Es genügt also, die zu prüfende Wellenlänge zunächst versuchsweise als einen speciellen Werth der Grösse λ_1 aufzufassen, die ihr dann nach der obigen Proportion entsprechenden Werthe von λ_2, λ_3, λ_4 etc. zu berechnen und nachzusehen, ob einer oder mehrere der letzteren (innerhalb der Fehlergrenzen) mit Wellenlängen des Spectrums übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, so wird die zu prüfende Wellenlänge probeweise als ein Specialwerth der Grösse λ_2 (beziehungsweise λ_3 oder $\lambda_4 \ldots$) angesehen, die ihr unter dieser Voraussetzung entsprechenden Werthe der übrigen Grössen, z. B. λ_1, λ_3, $\lambda_4 \ldots$ ermittelt und letztere mit den Wellenlängen des Spectrums verglichen u. s. w.

Wendet man dieses Verfahren successive auf sämmtliche Wellenlängen des Spectrums an, so findet man, dass sich dieselben in Reihen von zwei, drei, vier und mehr Zahlen anordnen lassen, welche sich beziehlich wie zwei, drei, vier und mehr entsprechende Wellenlängen des einfachen Linienspectrums verhalten. Ich nenne solche Reihen: »Balmer'sche Reihen«. Berechnet man nach der Formel 3):

$$h=\lambda_n\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]$$

für jede dem Spectrum angehörige Wellenlänge λ_n einer derartigen Balmer'schen Reihe den Werth von h und nimmt aus den so für h gefundenen Werthen das arithmetische Mittel, so erhält man den Mittelwerth von h für die betreffende »Balmer'sche Reihe«, und kann mit Hilfe des letzteren nach der Formel:

$$\lambda_n = h : 1 - \frac{4}{(n+2)^2} = h \frac{(n+2)^2}{n(n+4)}$$

nicht nur die ausgeglichenen Werthe der in dem Spectrum enthaltenen Glieder, sondern auch jene der in dem von Hasselberg gegebenen Spectrum nicht vorkommenden Glieder der Reihe berechnen. Je mehr Wellenlängen des Spectrums einer »Balmer'schen Reihe« als Glieder angehören, desto unwahrscheinlicher wird es, dass ihre rhythmischen Beziehungen zu einander bloss zufällig seien; und die Zufälligkeit dieses Bildungsgesetzes wird dadurch noch unwahrscheinlicher, dass sich in dem Spectrum derartige Balmer'sche Reihen in grosser Zahl vorfinden. Namentlich muss darauf gesehen werden, dass möglichst viele Anfangsglieder (λ_1, λ_2, λ_3, λ_4, λ_5) etc. einer speciellen Balmer'schen Reihe in dem Spectrum vorkommen, wenn dieselbe für mehr als eine bloss zufällige Erscheinung gehalten werden soll. Was die Intensitäten der aufeinanderfolgenden Glieder einer Balmer'schen Reihe anbelangt, so muss wohl anerkannt werden, dass in der von den Linien des einfachen Spectrums gebildeten Reihe die Intensität mit abnehmender Wellenlänge gesetzmässig abnimmt; es kann jedoch nicht ohne Weiteres behauptet werden, dass dasselbe Gesetz der Intensitätsänderung auch bei allen anderen in dem zusammengesetzten Spectrum auftretenden Balmer'schen Reihen Geltung haben müsse. Wie dem aber auch sein mag — so viel ist gewiss, dass ähnliche Gesetze in den verschiedenen Balmer'schen Reihen bestehen, und dass es zu ihrer Ermittelung von Wichtigkeit ist, sowohl die Intensitäten der Linien innerhalb derselben, als auch die Intensitäten entsprechender Linien verschiedener Reihen mit einander so weit als thunlich zu vergleichen. Die Richtigkeit und damit der wissenschaftliche Werth dieser Vergleichungen wird leider

durch den Umstand sehr beeinträchtigt, dass die Veränderungen, welche verschiedenfarbige Strahlen in einer lichtempfindlichen Membrane zu erzeugen vermögen, nicht bloss von der Energie ihrer Schwingungen, sondern auch von der Fähigkeit der Membrane, sie zu absorbiren, abhängen. Die nächsten Fortschritte in der spectrologischen Analyse sind daher hauptsächlich von der Vergleichung der Wellenlängen »λ« oder besser der Schwingungszahlen $\frac{1}{\lambda}$ und nur in untergeordnetem Masse von der Vergleichung der Intensitäten zu erwarten. Ich habe das oben angegebene Verfahren zur Ermittelung der verschiedenen in dem Hasselberg'schen Spectrum enthaltenen Balmer'schen Reihen ursprünglich nur auf die vier ersten Glieder beschränkt, später aber auf die acht ersten Glieder: $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \lambda_5, \lambda_6, \lambda_7, \lambda_8$ ausgedehnt, für welche die Proportionen:

$$\frac{1}{\lambda_1}:\frac{1}{\lambda_2}:\frac{1}{\lambda_3}:\frac{1}{\lambda_4}:\frac{1}{\lambda_5}:\frac{1}{\lambda_6}:\frac{1}{\lambda_7}:\frac{1}{\lambda_8}=$$

$$=1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:1-\frac{4}{7^2}:1-\frac{4}{8^2}:1-\frac{4}{9^2}:1-\frac{4}{10^2}$$

bestehen. Die diesbezüglichen Ergebnisse sind in der beigeschlossenen Tabelle I übersichtlich zusammengestellt. Der grösste Theil derselben enthält zehn Colonnen, von welchen die acht ersten den Wellenlängen λ_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$) der verschiedenen Balmer'schen Reihen zugewiesen sind, soweit sie in dem Hasselberg'schen Spectrum vorkommen. Jede Balmer'sche Reihe ist durch je drei Zeilen vertreten, von welchen die erste die Wellenlängen λ_n, die zweite ihre Logarythmen $\log \lambda_n$, die dritte die ihnen entsprechenden Werthe von

$$\log h = \log \lambda_n + \log\left(1-\frac{4}{(n+2)^2}\right) \qquad (n = 1, 2 \ldots 8)$$

gibt. Die neunte Colonne gibt die zu den verschiedenen Balmer'schen Reihen gehörigen Mittelwerthe von h und $\log h$, die zehnte Colonne endlich die von $10^6 h^{-1}$ und $\log\{10^6 h^{-1}\}$; jene nach ihren steigenden, diese nach ihren abnehmenden Werthen geordnet. Hierbei betrachte ich, wie ich bereits oben bemerkt

habe, jene zahlreichen Balmer'schen Reihen und die ihnen entsprechenden Mittelwerthe von *h* etc., welche in dem Hasselberg'schen Spectrum (innerhalb der Fehlergrenzen) nur durch zwei Glieder vertreten sind, als vorläufig zweifelhaft, sobald wenigstens eines der Glieder in den dichteren (stärker brechbaren) Theil des Spectrums fällt, namentlich aber dann, wenn die betreffenden Glieder in der Reihe nicht unmittelbar aufeinanderfolgen und wenn sie nicht die zu den niedrigsten Indices gehörigen Glieder derselben sind, welche noch überhaupt in den Bereich des gegebenen Spectrums (6422·67 bis 4062·07) hineinfallen. Der ihnen anhaftende Zweifel kann nur durch thunlichste experimentelle Vervollständigung des Spectrums behoben, beziehungsweise bestätigt werden. Das letztere würde eintreten und die betreffende Reihe als unrichtig zu streichen sein, wenn sich auch in dem sorgfältig completirten Spectrum keine weiteren zur Reihe gehörigen Glieder nachweisen liessen.

Ähnliches gilt zwar auch für die Balmer'schen Reihen, von welchen drei, vier und mehr Glieder in das betrachtete Spectrum hineinfallen; doch ist die Garantie für die Richtigkeit der Reihe namentlich dann, wenn die erwähnten Glieder unmittelbar aufeinanderfolgen und zu den kleinsten Stellenzeigern gehören, eine mit der Anzahl derselben fortwährend steigende. Die grosse Anzahl von derartig verbürgten Reihen aber erzeugt in ihrer Gesammtheit einen so überwältigenden Eindruck rhythmischer Gesetzmässigkeit, dass ihre Richtigkeit im Grossen und Ganzen von keinem Unbefangenen bezweifelt werden kann und ihre fortlaufende Bestätigung (wohl nur wenige Einzelfälle ausgenommen) durch fortschreitende und immer mehr vervollkommnete Beobachtungen mit gutem Grunde zu erwarten steht.

3. Zu den theilweise zweifelhaften, durch weitere Beobachtungen, sei es zu verificirenden, sei es zu verwerfenden, gehören die folgenden nür zweigliedrig im Spectrum vertretenen und durch die ihnen entsprechenden Mittelwerthe von *h* gekennzeichneten (muthmasslichen) Balmer'schen Reihen (siehe die Tabelle I).

a) Zweigliedrige Reihen mit zwei unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern. (Die den Symbolen der Glieder beigefügten Zahlen sind ihre Intensitäten nach Hasselberg; die kleinste Intensität $=1$, jene von H_γ 4340·06 $= 10$.)

Angstr. Scala			Angstr. Scala		
$h =$ 3051·8	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(4)$	$h =$ 3291·3	: $\lambda_1(4)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$
3063·5	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$	3292·9	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(2)$
3065·3	: $\lambda_1(2\cdot3)$,	$\lambda_2(2\cdot3)$	3300·4	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(2)$
3071·6	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1)$	3308·7	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(3\cdot4)$
3075·8 ?	: $\lambda_1(4)$,	$\lambda_2?(8)$	3312·5	: $\lambda_1(3)$,	$\lambda_2(2\cdot3)$
3079·1	: $\lambda_1(2\cdot3)$,	$\lambda_2(1)$	3314·7	: $\lambda_1(3\cdot4)$,	$\lambda_2(1)$
3081·5	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1)$	3316·4	: $\lambda_1(3)$,	$\lambda_2(1)$
3108·6	: $\lambda_1(3\cdot4)$,	$\lambda_2(1)$	3319·1	: $\lambda_1(5)$.	$\lambda_2(1)$
3117·0	: $\lambda_1(4)$,	$\lambda_2(3)$	3331·8	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(<1)$
3123·6	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$	3335·4	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(3)$
3125·3	: $\lambda_1(2\cdot3)$,	$\lambda_2(1)$	3336·9	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$
3128·1	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(4)$	3339·3	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1)$
3134·2	: $\lambda_1(3)$,	$\lambda_2(2)$	3357·1	: $\lambda_1(1\cdot2)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$
3136·2	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(3)$	3358·2	: $\lambda_1(1\cdot2)$,	$\lambda_2(1)$
3148·1	: $\lambda_1(2)$,	$\lambda_2(2)$	3359·5	: $\lambda_1(2\cdot3)$,	$\lambda_2(1)$
3153·1	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(6)$	3364·0	: $\lambda_1(1\cdot2)$,	$\lambda_2(2\cdot3)$
3156·4	: $\lambda_1(3\cdot4)$,	$\lambda_2(2)$	3386·2	: $\lambda_1(4)$,	$\lambda_2(1)$
3157·2	: $\lambda_1(3\cdot4)$,	$\lambda_2(2\cdot3)$	3395·8	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(2)$
3166·3	: $\lambda_1(1\cdot2)$,	$\lambda_2(3)$	3399·1	: $\lambda_1(1\cdot2)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$
3167·9	: $\lambda_1(3)$,	$\lambda_2(1)$	3400·4	: $\lambda_1(6)$,	$\lambda_2(3)$
3174·9	: $\lambda_1(1\cdot2)$,	$\lambda_2(2)$	3403·7	: $\lambda_1(4)$,	$\lambda_2(1\cdot2)$
3255·1 ?	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(10)$	3410·4	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1)$
3284·1	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(2)$	3411·6	: $\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1)$

Die den obigen Balmer'schen Gliederpaaren λ_1, λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen bereits ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums, können daher nur durch eine Erweiterung des letzteren nach der Seite der kürzeren Wellen $\lambda < 4062$ bestätigt oder als unrichtig verworfen werden.

Angstr. Scala			
h = 3417·2 :	$\lambda_1(1\cdot 2)$,	$\lambda_2(2)$	Die dritten Glieder λ_3 dieser Reihen fallen zwar noch in den Bereich des Hasselberg'schen Spectrums, sind aber nicht darin enthalten.
3423·1 :	$\lambda_1(3\cdot 4)$,	$\lambda_2(1)$	
3434·6 :	$\lambda_1(4)$,	$\lambda_2(4)$	
3462·4 :	$\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(3)$	
3465·0 :	$\lambda_1(3\cdot 4)$,	$\lambda_2(1)$	
3483·2 :	$\lambda_1(1)$,	$\lambda_2(1)$	

Die zu den nächstfolgenden Reihen gehörigen ersten Glieder λ_1 sind grösser als die grösste Wellenlänge 6422·67 des Hasselberg'schen Spectrums; ihre Richtigkeit kann somit nur durch eine Erweiterung des letzteren nach der Seite der längeren Wellen geprüft werden.

Angstr. Scala			
h = 3535·0 :	$\lambda_2(2)$,	$\lambda_3(2)$	(Die Wellen λ_4, λ_5 etc. sind kürzer als die von Hasselberg gegebenen.
3555·1 :	$\lambda_2(1)$,	$\lambda_3(1)$	
3556·2 :	$\lambda_2(1\cdot 2)$,	$\lambda_3(2)$	
h = 3684·9 :	$\lambda_3(1)$,	$\lambda_4(1)$	λ_2 fällt zwar in den Bereich der Hasselberg'schen Wellen, kommt aber nicht unter ihnen vor; λ_5, λ_6 etc. liegen ausserhalb ihres Bereiches.
h = 3771·3 :	$\lambda_3(3)$,	$\lambda_4(2)$	λ_2 und λ_5 fallen noch in den Bereich, ohne darin vorzukommen.
h = 3780·7 :	$\lambda_2(3)$,	$\lambda_3(1)$	λ_4, λ_5 sind noch im Bereich, kommen aber nicht vor.
3797·3 :	$\lambda_2(3\cdot 4)$,	$\lambda_3(1)$	
h = 3820·9 :	$\lambda_2(1)$,	$\lambda_3(1)$	λ_4, λ_5, λ_6 sind noch im Bereich, finden sich aber nicht vor.
h = 3878·1 :	$\lambda_2(1)$,	$\lambda_3(3)$	λ_4, λ_5, λ_6, λ_7, obzwar im Bereich gelegen, kommen nicht vor.
h = 4009·0 :	$\lambda_3(1)$,	$\lambda_4(1)$	{ λ_2, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4016·7 :	$\lambda_2(1)$,	$\lambda_3(1)$	{ λ_4, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4019·6 :	$\lambda_3(1\cdot 2)$,	$\lambda_4(1)$	{ λ_2, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4158·5 :	$\lambda_4(1\cdot 2)$,	$\lambda_5(2)$	{ λ_2, λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4177·6 :	$\lambda_5(1)$,	$\lambda_6(2)$	{ λ_2, λ_3, λ_4, λ_7, λ_8 fehlen }
4189·2 :	$\lambda_4(2)$,	$\lambda_5(2)$	{ λ_2, λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4202·1 :	$\lambda_2(2)$,	$\lambda_3(3\cdot 4)$	{ λ_4, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4238·0 :	$\lambda_6(1)$,	$\lambda_7(1)$	{ λ_2, λ_3, λ_4, λ_5, λ_8 fehlen }

Angstr. Scala			
h = 4848·2 :	$\lambda_3(1)$,	$\lambda_4(1)$	
4850·0 :	$\lambda_3(4)$,	$\lambda_4(1)$	
4914·7 :	$\lambda_3(2)$,	$\lambda_4(1)$	
4945·6 :	$\lambda_3(6)$,	$\lambda_4(1)$	
4969·1 :	$\lambda_3(4)$,	$\lambda_4(1·2)$	
5031·7 :	$\lambda_3(3)$,	$\lambda_4(2·3)$	
5041·8 :	$\lambda_3(3·4)$,	$\lambda_4(2)$	λ_1, λ_2 liegen ausserhalb, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen innerhalb des Bereiches.
5043·4 :	$\lambda_3(1)$,	$\lambda_4(1)$	
5073·8 :	$\lambda_3(1·2)$,	$\lambda_4(1)$	
5093·0 :	$\lambda_3(3)$,	$\lambda_4(4)$	
5101·9 :	$\lambda_3(3)$,	$\lambda_4(1)$	
5158·2 :	$\lambda_3(1)$,	$\lambda_4(1)$	
5168·3 :	$\lambda_3(1·2)$,	$\lambda_4(3)$	
5323·3 :	$\lambda_3(1·2)$,	$\lambda_4(3)$	
5403·1 :	$\lambda_4(1)$,	$\lambda_5(6)$	
5469·2 :	$\lambda_4(1·2)$,	$\lambda_5(1)$	λ_1, λ_2, λ_3 liegen ausserhalb, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen innerhalb des Bereiches.
5512·0 :	$\lambda_4(1·2)$,	$\lambda_5(3·4)$	
5621·3 :	$\lambda_4(4)$,	$\lambda_5(6)$	

b) Zweigliedrige Reihen mit nicht unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern.

Angstr. Scala			
h = 3414·3	: $\lambda_1(1·2)$,	$\lambda_3(1)$	
3419·4	: $\lambda_1(2)$,	$\lambda_3(1·2)$	λ_2 fehlt im Hasselberg'schen Spectrum; λ_4, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fallen ausserhalb seines Bereiches.
3444·9	: $\lambda_1(1·2)$,	$\lambda_3(8)$?	
3616·8	: $\lambda_2(2)$,	$\lambda_4(4)$	
3628·1	: $\lambda_2(2·3)$,	$\lambda_4(1·2)$	
3631·0	: $\lambda_2(1·2)$,	$\lambda_4(1·2)$	
3641·7	: $\lambda_2(2)$,	$\lambda_4(1·2)$	λ_1, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 liegen ausserhalb des Bereiches; λ_3 fehlt darin.
3649·6	: $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(1)$	
3698·8	: $\lambda_2(2)$,	$\lambda_4(2·3)$	
3700·3	: $\lambda_2(5)$,	$\lambda_4(1·2)$	
3701·8	: $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(1·2)$	
3765·0	: $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(2)$	λ_3, λ_5 fehlen; die übrigen Glieder liegen ausserhalb des Bereiches.

Angstr. Scala		
$h =$ 3773·9 : $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(1)$		λ_2, λ_4 fehlen, die übrigen fallen ausserhalb.
3806·3 : $\lambda_2(2)$,	$\lambda_5(1)$	λ_3, λ_4 fehlen etc.
3816·9 : $\lambda_2(1)$,	$\lambda_5(3)$	λ_3, λ_4, λ_6 fehlen etc.
3835·2 : $\lambda_2(3)$,	$\lambda_5(6)$	λ_3, λ_4, λ_6 fehlen etc.
3836·3 : $\lambda_3(4)$,	$\lambda_5(2 \cdot 3)$	λ_2, λ_4, λ_6 fehlen etc.
3878·7 : $\lambda_3(3)$,	$\lambda_5(2)$	λ_2, λ_4, λ_6 und λ_7 fehlen etc.
3927·9 : $\lambda_2(2)$,	$\lambda_4(1)$	Bloss λ_1 liegt ausserhalb des Bereiches; alle übrigen Glieder λ_3, λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen.
3947·5 : $\lambda_2(3)$,	$\lambda_4(<1)$	
3990·9 : $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(3)$	
3994·9 : $\lambda_4(1)$,	$\lambda_8(2 \cdot 3)$	Bloss λ_1 fällt ausserhalb des Bereiches etc.
4001·8 : $\lambda_2(2 \cdot 3)$,	$\lambda_7(2 \cdot 3)$	
4007·4 : $\lambda_2(1)$,	$\lambda_8(3)$	
4013·2 : $\lambda_4(1)$,	$\lambda_7(3)$	Von den acht ersten hier in Betracht gezogenen Gliedern liegt nur λ_1 ausserhalb des Bereiches des von Dr. Hasselberg gegebenen Spectrums.
4040·9 : $\lambda_2(4)$,	$\lambda_8(2 \cdot 3)$	
4057·1 : $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(1)$	
4070·7 : $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(4)$	
4170·1 : $\lambda_4(1 \cdot 2)$,	$\lambda_7(1)$	
4190·4 : $\lambda_3(1)$,	$\lambda_5(2)$	
4197·8 : $\lambda_3(2)$,	$\lambda_6(1)$	
4209·0 : $\lambda_3(1 \cdot 2)$,	$\lambda_6(3)$	
4216·5 : $\lambda_3(1)$,	$\lambda_6(3)$	
4219·5 : $\lambda_2(2 \cdot 3)$,	$\lambda_6(1)$	
4342·8 : $\lambda_2(2)$,	$\lambda_4(1 \cdot 2)$	
4344·8 : $\lambda_2(4)$,	$\lambda_4(1)$	
4376·5 : $\lambda_2(4)$,	$\lambda_4(1)$	
4457·1 : $\lambda_2(1)$,	$\lambda_4(4)$	
4461·9 : $\lambda_2(4)$,	$\lambda_4(1)$	
4515·4 : $\lambda_2(4)$,	$\lambda_4(3)$	
4613·2 : $\lambda_2(1 \cdot 2)$,	$\lambda_4(1)$	
4621·1 : $\lambda_2(3 \cdot 4)$,	$\lambda_4(2)$	
4630·2 : $\lambda_2(3 \cdot 4)$,	$\lambda_6(2)$	
4668·2 : $\lambda_2(4)$,	$\lambda_6(3)$	

Angstr. Scala		
h = 4835·7 : $\lambda_2(3\cdot 4)$, $\lambda_5(3)$		
4874·8 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(2)$		
4885·4 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1)$		
4932·0 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_8(2)$		
4965·2 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1)$		
4990·4 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(3\cdot 4)$		
5002·5 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(2\cdot 3)$		
5105·7 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_6(1)$	Bloss λ_1, λ_2 liegen ausserhalb des Bereiches etc.	
5110·6 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_8(1\cdot 2)$		
5115·4 : $\lambda_3(3\cdot 4)$, $\lambda_6(1)$		
5173·4 : $\lambda_3(1\cdot 2)$, $\lambda_5(3)$		
5177·8 : $\lambda_3(2)$, $\lambda_6(1)$		
5185·6 : $\lambda_3(3\cdot 4)$, $\lambda_5(1)$		
5204·6 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_6(2\cdot 3)$		
5292·5 : $\lambda_3(1\cdot 2)$, $\lambda_6(1)$		
5399·2 : $\lambda_4(3)$, $\lambda_6(3\cdot 4)$		
5413·2 : $\lambda_4(3\cdot 4)$, $\lambda_6(4)$		
5467·6 : $\lambda_4(1\cdot 2)$, $\lambda_6(2\cdot 3)$	λ_1, λ_2; λ_3 liegen ausserhalb des Bereiches etc.	
5539·7 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(2\cdot 3)$		
5683·9 : $\lambda_4(1\cdot 2)$, $\lambda_6(3)$		
5786·3 : $\lambda_5(1\cdot 2)$, $\lambda_8(4)$		
5820·2 : $\lambda_5(1\cdot 2)$, $\lambda_8(3)$	λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 liegen ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums.	
5839·7 : $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1\cdot 2)$		

Mit Rücksicht auf die weiten Abstände zwischen den minder brechbaren Linien des Spectrums dürften die meisten der obigen binären Reihen, deren Glieder in den Bereich der minder brechbaren Linien fallen, wirkliche Balmer'sche Reihen sein.

A. Die am besten verbürgten, aus mindestens drei unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern bestehenden Balmer'schen Reihen des Hasselberg'schen Spectrums sind:

Angstr. Scala

$h =$ 3412·9 : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(2)$
3418·2 : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(4)$
3421·4 : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1)$
3431·0 : $\lambda_1(2)$, $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(1\cdot2)$
3498·4 : $\lambda_1(3\cdot4)$, $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1\cdot2)$
3500·3 : $\lambda_1(1\cdot2)$, $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$
3532·6 : $\lambda_1(1)$, $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1\cdot2)$
} Die folgenden Glieder λ_4, λ_5 etc. liegen nicht mehr im Bereiche des Hasselberg'schen Spectrums.

$h =$ 3645·5 : $\lambda_2(.)$, $\lambda_3(.)$, $\lambda_4(.)$: Die ursprüngliche Balmer'sche Hauptreihe, von welcher die übrigen Glieder λ_1, λ_5, λ_6 etc. wohlbekannt sind, aber ausserhalb des betrachteten Linienbereiches liegen.

$h =$ 3696·2 : $\lambda_2(5)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(2)$
3704·1 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(1)$
3717·0 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(3)$
} Alle übrigen Glieder sind noch unbekannt und liegen ausserhalb des Bereiches.

3731·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(<1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(2)$
3732·7 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_5(1)$
3737·1 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(4)$
} Alle übrigen Glieder sind noch unbekannt und liegen ausserhalb des Bereiches.

3742·0 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(2\cdot3)$ } λ_5 fehlt im Bereiche, die übrigen Glieder liegen ausserhalb..

3761·7 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$ } Die übrigen Glieder liegen ausserhalb des Bereiches.

3762·6 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1\cdot2)$ } λ_2 fehlt im Bereiche.

3981·6 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$ } λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen im Bereiche.

4028·6 : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$ } λ_2 und λ_6, λ_7, λ_8 fehlen etc.

4050·3 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1\cdot2)$ } λ_6, λ_7, λ_8 fehlen.

4095·0? : λ_2? (Hg), $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1\cdot2)$. Die folgenden Glieder fehlen. Diese Reihe gehört nur dann hierher, wenn die Quecksilberlinie 5459·9 (Hasselberg) eine Wasserstofflinie verdeckt.

4144·3 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(5)$, $\lambda_4(2\cdot3)$ { λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4146·4 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ { λ_7, λ_8 fehlen }
4159·8 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2)$ { λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }

Angstr. Scala

$h =$ **4163·3** : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(<1)$ { λ_7 und λ_8 fehlen }
4179·3 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(1)$ { λ_2 nebst λ_7, λ_8 fehlen }
4185·5 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_5(2)$ { λ_2 nebst λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4194·0 : $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(3\cdot4)$ { λ_2, λ_3 und λ_8 fehlen }

4201·2 : $\lambda_5(2\cdot3)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$
4206·7 : $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(2\cdot3)$, $\lambda_7(1)$
} λ_2, λ_3, λ_4, λ_8 fehlen; bloss λ_1 fällt ausserhalb des Bereiches.

4239·8 : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(3)$, $\lambda_8(2\cdot3)$ { nur das Glied λ_2 fehlt innerhalb des Bereiches, da λ_1 ausserhalb desselben liegt.

4303·3 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1\cdot2)$
4428·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$
} λ_6, λ_7, λ_8 fehlen.

4551·9 : $\lambda_2(5)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(1\cdot2)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ { λ_1 liegt ausserhalb des Bereiches }

4618·8 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_5(3)$ { λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4647·3 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2)$ { λ_5, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }
4702·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(3)$ { nur λ_7 und λ_8 fehlen }
4952·0 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$
4953·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$
} λ_6, λ_7, λ_8 fehlen im Bereiche; λ_1, λ_2 liegen ausserhalb.

4976·6 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(2)$ { Bloss λ_7, λ_8 fehlen innerhalb des Bereiches.

4995·0 : $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$
5033·1 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(4)$
5044·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$
5077·4 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1)$
5153·1 : $\lambda_3(6)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(4)$
5166·4 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(2\cdot3)$
} λ_6, λ_7, λ_8 fehlen, während λ_1, λ_2 ausserhalb des Bereiches fallen.

5170·1 : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2\cdot3)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(2)$ { λ_1 und λ_2 liegen ausserhalb des Bereiches }

5266·3 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(4)$ { λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }

5269·4 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ { λ_7 und λ_8 fehlen }

5432·9 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(1)$
5440·6 : $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(1)$
5452·9 : $\lambda_4(6)$, $\lambda_5(5)$, $\lambda_6(1)$
} Es fehlen nur λ_7, λ_8, indem λ_1, λ_2, λ_3 bereits ausserhalb des Bereiches liegen.

Angstr. Scala		
$h =$ 5458·1	$\lambda_4(1), \lambda_5(1), \lambda_6(3 \cdot 4)$	Es fehlen nur λ_7, λ_8, indem $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ bereits ausserhalb des Bereiches liegen.
5481·7	$\lambda_4(1), \lambda_5(3), \lambda_6(1)$	
5507·9	$\lambda_4(3), \lambda_5(1), \lambda_6(1)$	
5770·3	$\lambda_5(3), \lambda_6(2), \lambda_7(5), \lambda_8(1)$	$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ fallen ausserhalb des Bereiches.
5783·4	$\lambda_5(3 \cdot 4), \lambda_6(2 \cdot 3), \lambda_7(1)$	λ_8 fehlt; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ liegen ausserhalb des Bereiches.

B. Die am besten verbürgten, aus drei und mehr, jedoch nicht durchwegs unmittelbar aufeinanderfolgenden Gliedern bestehenden Balmer'schen Reihen des Hasselberg'schen Wasserstoffspectrums sind endlich:

Angstr. Scala		
$h =$ 3810·8	$\lambda_2(3), \lambda_3(1 \cdot 2), \lambda_6(1)$	λ_4, λ_5 fehlen im Bereiche des Hasselberg'schen Spectrums
3821·8	$\lambda_2(1), \lambda_3(2), \lambda_5(2 \cdot 3)$	λ_4, λ_6 fehlen etc.
3824·6	$\lambda_2(1), \lambda_3(3), \lambda_5(1 \cdot 2)$	
3831·5	$\lambda_2(1 \cdot 2), \lambda_3(2), \lambda_6(2 \cdot 3)$	(λ_4, λ_5 fehlen)
3840·2	$\lambda_2(1), \lambda_3(4), \lambda_5(3), \lambda_6(1)$	(λ_4 fehlt)
3845·0	$\lambda_2(1), \lambda_3(2), \lambda_6(8)$	(λ_4, λ_5 fehlen)
3848·8	$\lambda_2(1), \lambda_3(3), \lambda_6(1)$	
3852·5	$\lambda_2(1), \lambda_5(3 \cdot 4), \lambda_6(1)$	(λ_3, λ_4 fehlen)
3856·7	$\lambda_2(2 \cdot 3), \lambda_4(3), \lambda_5(3 \cdot 4$	(λ_3, λ_6 fehlen)
3880 7	$\lambda_2(2), \lambda_3(1), \lambda_7(1)$	($\lambda_4, \lambda_5, \lambda_6$ fehlen)
3886·5	$\lambda_3(3 \cdot 4), \lambda_5(1), \lambda_6(1)$	($\lambda_2, \lambda_4, \lambda_7$ fehlen)
3892·4	$\lambda_2(1), \lambda_3(1), \lambda_4(1), \lambda_7(1)$	($\lambda_5, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen)
3899·4	$\lambda_2(2), \lambda_4(1), \lambda_8(3)$	($\lambda_3, \lambda_5, \lambda_6, \lambda_7$ fehlen }
3901·2	$\lambda_2(1), \lambda_3(1), \lambda_4(1 \cdot 2), \lambda_6(2 \cdot 3)$	($\lambda_5, \lambda_7, \lambda_8$ fehlen)
3962·9	$\lambda_2(2 \cdot 3), \lambda_3(4), \lambda_4(1), \lambda_6(1)$	
3988·0	$\lambda_2(2), \lambda_4(2 \cdot 3), \lambda_7(3 \cdot 4)$	($\lambda_3, \lambda_5, \lambda_6$ und λ_8 fehlen)
3989·7	$\lambda_2(1), \lambda_4(1), \lambda_8(3)$	($\lambda_3, \lambda_5, \lambda_6$ und λ_7 fehlen)
3996·5	$\lambda_4(1), \lambda_7(6), \lambda_8(1 \cdot 2)$	($\lambda_2, \lambda_3, \lambda_5, \lambda_6$ fehlen)
3998·0	$\lambda_2(1), \lambda_4(3), \lambda_7(1 \cdot 2), \lambda_8(1 \cdot 2)$	($\lambda_3, \lambda_5, \lambda_6$ fehlen)
4000·7	$\lambda_3(2 \cdot 3), \lambda_4(1), \lambda_7(2)$	($\lambda_2, \lambda_5, \lambda_6, \lambda_8$ fehlen)
4018·2	$\lambda_3(1 \cdot 2), \lambda_4(1), \lambda_7(1)$	

Angstr. Scala

h = 4023·7 : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_4, λ_5, λ_6 und λ_8 fehlen)

4029·8 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_8(2)$ { (λ_6, λ_7 fehlen }

4042·8 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_8(1)$ { λ_4, λ_5, λ_6, λ_7 fehlen }

4043·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_8(4)$ { λ_3, λ_5, λ_6, λ_7 fehlen }

4054·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_8(2)$ { λ_3, λ_5, λ_6, λ_7 fehlen }

4056·1 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(2)$ }
4128·5 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)

4165·5 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_8(3)$ } (λ_3, λ_5, λ_7 fehlen)

4166·7 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_8(10)$ } (λ_2, λ_4, λ_7 fehlen)

4171·8 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1\cdot2)$ } (λ_2, λ_4, λ_8 fehlen)

4181·6 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(3)$ { λ_2, λ_4, λ_7, λ_8 fehlen }

4191·5 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_2, λ_4, λ_7, λ_8 fehlen)

4198·7 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(2\cdot3)$ } (λ_3, λ_4, λ_6, λ_8 fehlen)

4203·6 : $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_2, λ_3, λ_4, λ_6 fehlen)

4205·9 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_5(4)$ } (λ_4, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)

4208·0 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_3, λ_4, λ_7, λ_8 fehlen)

4211·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_6(1\cdot2)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_4, λ_5, λ_7 fehlen)

4213·4 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_2, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)

4223·1 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(<1)$ } (λ_3, λ_4, λ_5, λ_8 fehlen)

4240·7 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(2)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen)

4242·7 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_3, λ_6 fehlen)

4245·4 : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_3(4\cdot5)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_5 fehlt)

4252·4 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_3, λ_6, λ_8 fehlen)

4256·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_5, λ_6, λ_8 fehlen)

4299·8 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_3, λ_6 fehlen)

4304·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_3, λ_5, λ_6, λ_8 fehlen)

4333·4 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_5(4)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen }

4360·8 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_5, λ_6, λ_7 fehlen)

4385·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(5)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ }
4392·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)

4394·6 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)

4401·8 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(4)$ } (λ_3, λ_6, λ_8 fehlen)

4416·1 : $\lambda_2(6)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_3, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)

4420·0 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(2)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)

4423·0 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_7(2\cdot3)$ } (λ_5, λ_8 fehlen)

4425·1 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_3, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)

4451·5 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_7(3)$ } (λ_3, λ_5, λ_6, λ_8 fehlen)

Angstr. Scala

h = 4481·0 : $\lambda_2(5)$, $\lambda_4(3)$, $\lambda_6(2)$ } (λ_3, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)
4486·5 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)
4492·5 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_4(4\cdot5)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_3, λ_5, λ_6, λ_7 fehlen)
4504·7 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_5(2)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)
4508·3 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_7(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_5, λ_6, λ_8 fehlen)
4535·6 : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_4(2\;3)$, $\lambda_5(2)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)
4539·0 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)
4563·0 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2\cdot3)$ } (λ_3, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)
4571·6 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(2\cdot3)$ } (λ_3, λ_6, λ_7 fehlen)
4590·6 : $\lambda_2(6)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_3, λ_5, λ_6, λ_7 fehlen)
4604·4 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_3, λ_6, λ_7 fehlen }
4625·4 : $\lambda_2(1)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_6(5)$ } (λ_4, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)
4627·3 : $\lambda_2(2\cdot3)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_3, λ_4, λ_7, λ_8 fehlen)
4631·9 : $\lambda_2(2)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_7(3)$ } (λ_4, λ_5, λ_6, λ_8 fehlen)
4636·5 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_3, λ_4, λ_6, λ_8 fehlen)
4649·0 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1\cdot2)$ } (λ_3, λ_5, λ_6 fehlen)
4650·4 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(3\cdot4)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen)
4712·7 : $\lambda_2(3)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(1)$ } (λ_4, λ_6, λ_7, λ_8 fehlen)
4723·0 : $\lambda_2(3\cdot4)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2\cdot3)$, $\lambda_7(2\cdot3)$ } (λ_6, λ_8 fehlen)
4725·7 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(2\cdot3)$, $\lambda_6(3)$ } (λ_4, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)
4743·0 : $\lambda_2(4)$, $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(2\cdot3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1\cdot2)$ } (λ_6, λ_3 fehlen)
4753·0 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(2)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ } (λ_4, λ_5, λ_7, λ_8 fehlen)
4795·7 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_3, λ_4, λ_6, λ_7 fehlen)
4817·1 : $\lambda_2(1\cdot2)$, $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_7(3\cdot4)$ } (λ_5, λ_6, λ_8 fehlen)
4821·3 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_6(2\cdot3)$, $\lambda_7(1\cdot2)$ } (λ_4, λ_5, λ_8 fehlen; λ_1 und λ_2 liegen bereits ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums)
4858·9 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_4, λ_6, λ_7 fehlen etc.)
4869·8 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(1\cdot2)$ } (λ_4, λ_6, λ_8 fehlen etc.)
4887·7 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_5, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
4899·1 : $\lambda_3(2\cdot3)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_4, λ_5, λ_8 fehlen etc.)
4901·6 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_5, λ_8 fehlen etc.)
4942·3 : $\lambda_3(6)$, $\lambda_6(3)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_4, λ_5, λ_8 fehlen etc.
4950·3 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_4, λ_6, λ_7 fehlen etc.)
4959·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(3)$, } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
4963·6 : $\lambda_3(2\cdot3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(1)$ }
4982·2 : $\lambda_3(5)$, $\lambda_5(3\cdot4)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_4, λ_6, λ_7 fehlen etc.)

Angstr. Scala

$h =$ 4987·8 : $\lambda_3(5)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_8(3\cdot4)$ } (λ_5, λ_6, λ_7 fehlen etc.)
4996·9 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_5, λ_6, λ_8 fehlen etc.)
5005·4 : $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(3)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_5, λ_6 fehlen etc.)
5008·8 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5018·8 : $\lambda_3(5)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_6, λ_7 fehlen etc.)
5029·8 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(2)$, $\lambda_6(2\cdot3)$, $\lambda_7(3)$ } (λ_5, λ_8 fehlen etc.)
5049·4 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(2)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5054·9 : $\lambda_3(6)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(3)$ } (λ_4 fehlt etc.)
5057·1 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_4, λ_8 fehlen etc.)
5063·0 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_6(2)$ } (λ_5, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5079·3 : $\lambda_3(2\cdot3)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(3)$ } (λ_5, λ_6, fehlen etc.)
5096·1 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(1\cdot2)$, $\lambda_8(2)$ } (λ_5, λ_6, λ_7 fehlen etc.)
5098·6 : $\lambda_3(5)$, $\lambda_5(2\cdot5)$, $\lambda_6(1)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5107·1 : $\lambda_3(5)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(2)$, $\lambda_8(1)$ } λ_4, λ_6 fehlen etc.)
5118·2 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, λ_6(Hg?), $\lambda_8(1)$ } λ_4, (λ_6?), λ_7 fehlen etc.)

Es scheint, dass die Quecksilberlinie bei 5459·9 (Hasselberg) die Wasserstofflinie λ_6 dieser Reihe verdeckt.

Angstr. Scala

$h =$ 5119·8 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_5, λ_6, λ_8 fehlen etc.)
5121·9 : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(4)$, $\lambda_8(2\cdot3)$ } (λ_5, λ_6 fehlen etc.)
5130·7 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_5, λ_6, λ_8 fehlen etc.)
5133·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_7(2)$ } (λ_4, λ_6, λ_8 fehlen etc.)
5141·5 : $\lambda_3(6)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_6 fehlt etc.)
5156·9 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(3\cdot4)$ } (λ_4, λ_6, λ_8 fehlen etc.)
5160·2 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_7(1)$ }
5162·3 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_4, λ_8 fehlen etc.)
5175·5 : $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_4(3\cdot4)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_5, λ_7 fehlen etc.)
5180·6 : $\lambda_3(1)$, $\lambda_5(3)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5187·1 : $\lambda_3(2)$, $\lambda_4(4)$, $\lambda_6(1)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_5, λ_8 fehlen etc.)
5206·9 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(1\cdot2)$ } (λ_4, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5208·4 : $\lambda_3(1\cdot2)$, $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_8(3\cdot4)$ } (λ_6, λ_7 fehlen etc.)
5228·1 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(1\cdot2)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_4, λ_6, λ_7 fehlen etc.)
5277·9 : $\lambda_3(3)$, $\lambda_4(5)$, $\lambda_6(2\cdot3)$ } (λ_5, λ_7, λ_8 fehlen etc.)
5289·1 : $\lambda_3(3\cdot4)$, $\lambda_5(3\cdot4)$, $\lambda_6(3)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_4, λ_8 fehlen etc.)
5312·0 : $\lambda_3(4)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_4, λ_7 fehlen etc.)

Angstr. Scala

$h =$ **5371·4** : $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_8(3 \cdot 4)$ } (λ_7 fehlt)
5395·1 : $\lambda_3(1 \cdot 2)$, $\lambda_4(5)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_5, λ_6, λ fehlen etc.)
5416·0 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_8(3)$ } (λ_6, λ_7 fehlen; λ_1, λ_2, λ_3 liegen bereits ausserhalb des Bereiches des Hasselberg'schen Spectrums)
5428·7 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_6(2)$, $\lambda_8(3)$ } λ_7 fehlt etc.)
5456·2 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(1)$, $\lambda_7(1)$, $\lambda_8(3 \cdot 4)$ } (λ_6 fehlt etc.)
5471·0 : $\lambda_4(2)$, $\lambda_6(4)$, $\lambda_8(1 \cdot 2)$ } (λ_5, λ_7 fehlen etc.)
5479·5 : $\lambda_4(2)$, $\lambda_5(3 \cdot 4)$, $\lambda_8(1)$ } (λ_6, λ_7 fehlen etc.)
5487·2 : $\lambda_4(3 \cdot 4)$, $\lambda_5(5)$, $\lambda_7(1)$ } (λ_6, λ_8 fehlen etc.)
5597·4 : $\lambda_4(3 \cdot 4)$, $\lambda_5(4)$, $\lambda_7(6)$, $\lambda_8(2 \cdot 3)$ } (λ_6 fehlt etc.)
5633·7 : $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_5(6)$, $\lambda_8(4)$ } (λ_6, λ_7 fehlen etc.)
5652·3 : $\lambda_4(1)$, $\lambda_5(2)$, $\lambda_8(6)$ }
5709·1 : $\lambda_4(1 \cdot 2)$, $\lambda_6(3 \cdot 4)$, $\lambda_8(3 \cdot 4)$ } (λ_5, λ_7 fehlen etc.)

---

4. Da das von Dr. Hasselberg gegebene Spectrum weder nach der Seite der längeren, noch viel weniger nach der Seite der kürzeren Wellen vollständig ist, so kann nicht erwartet werden, dass die obige Zusammenstellung der in den Bereich dieses Spectrums fallenden Balmer'schen Reihen sämmtliche dem zusammengesetzten Wasserstoffspectrum überhaupt angehörige Reihen dieser Art enthalte, und zwar umso weniger, als selbst innerhalb des gegebenen Bereiches feine Linien vorkommen, wie z. B. die Reihe der feinen Linien zwischen $\lambda = 4514{\cdot}83$ und 4509·85 Angstr. Scala (d. h. zwischen 4515·58 und 4510·6 nach der Müller und Kempf'schen Scala), welche von Dr. Hasselberg nicht gemessen wurden.

Schon mit Rücksicht darauf, dass die Wellenlängen der letzterwähnten Linien nicht bekannt sind, können die Balmer'schen Reihen, zu welchen sie gehören, entweder gar nicht oder doch nur unvollständig abgeleitet werden. Die fehlenden Wellenlängen können nach der mir vorliegenden II. Tabelle, welche die ersten acht Glieder sämmtlicher, den gefundenen Mittelwerthen von h entsprechenden Balmer'schen Reihen gibt und in der nächstfolgenden Abtheilung dieser Abhandlung veröffentlicht werden soll, eventuell entweder

als zweite Glieder λ_2 zu noch unbekannten Balmer'schen Reihen zwischen $h = 3364\cdot0$ und $h = 3386\cdot2$,

oder als dritte Glieder λ_3 zu solchen zwischen $h = 3761\cdot7$ und $h = 3892\cdot4$,

oder als vierte Glieder λ_4 zu solchen zwischen $h = 4009\cdot0$ und $h = 4013\cdot2$,

oder als fünfte Glieder λ_5 zu solchen zwischen $h = 4128\cdot5$ und $h = 4146\cdot4$,

oder als sechste Glieder λ_6 zu solchen zwischen $h = 4209\cdot0$ und $h = 4242\cdot7$,

oder als siebente Glieder zu solchen zwischen $h = 4256\cdot6$ und $h = 4299\cdot8$,

oder als achte Glieder zu solchen zwischen $h = 4304\cdot6$ und $h = 4333\cdot4$ gehören.

Die Existenz von weiteren noch unbekannten Balmer'schen Reihen wird übrigens auch durch den Umstand wahrscheinlich, dass nach der beigeschlossenen Tabelle I stellenweise zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werthen von h (beziehungsweise von $10^6 h^{-1}$) unverhältnissmässig grosse Differenzen auftreten, welche darauf hinzuweisen scheinen, dass es zwischen denselben liegende noch unbekannte Werthe von h (beziehlich von $10^6 h^{-1}$) geben dürfte, welche neuen Balmer'schen Reihen entsprechen. Besonders grosse Lücken dieser Art finden sich z. B. zwischen

$h = 3174\cdot9$ und $h = 3255\cdot1$, $h = 3500\cdot3$ und $3532\cdot6$
$h = 3556\cdot2$ und $3616\cdot8$, $h = 4095\cdot0$ und $4128\cdot5$
$h = 4256\cdot6$ und $4299\cdot8$, $h = 4304\cdot6$ und $4333\cdot4$
$h = 4668\cdot2$ und $4702\cdot6$, $h = 4753\cdot0$ und $4795\cdot7$
$h = 5228\cdot1$ und $5266\cdot3$, $h = 5323\cdot3$ und $5371\cdot4$
$h = 5539\cdot7$ und $5597\cdot4$, $h = 5652\cdot3$ und $5683\cdot9$
$h = 5709\cdot1$ und $5770\cdot3$, $h = 5786\cdot3$ und $5820\cdot3$

Bedenkt man nun, dass von der ursprünglichen Balmer'schen Hauptreihe nur drei Glieder (H_β, H_γ und H_δ) in den Bereich des Hasselberg'schen Spectrums hineinfallen, obschon die ersten 14 Glieder dieser Reihe dem Wasserspectrum erwiesenermassen angehören, erwägt man ferner, dass nach der beiliegenden Tabelle I zahlreiche Balmer'sche Reihen mit

sieben, sechs, fünf, vier bis zu solchen mit drei und nur zwei Gliedern in dem Liniencomplexe des Hasselberg'schen Spectrums nachweisbar sind, so wird man trotz der oben angedeuteten und durch die Unvollständigkeit des Beobachtungsmateriales bedingten Lücken in dem Verzeichnisse der einschlägigen Balmer'schen Reihen berechtigter Weise nicht daran zweifeln können, erstens dass sich schon jetzt fast das ganze Spectrum in Balmer'sche Reihen auflösen lässt, welche durch die entsprechenden Werthe von h (respective von $10^6 h^{-1}$) charakterisirt sind, und dass zweitens die in den einzelnen Balmer'schen Reihen noch fehlenden Glieder (wenigstens innerhalb der am besten sichergestellten Reihen dieser Art) durch weitere zweckmässig angeordnete und sorgfältig durchgeführte Beobachtungen werden gefunden werden. Nur wird man mit Rücksicht auf die meist nur geringe Lichtstärke selbst der ersten Glieder der von der ursprünglichen Balmer'schen Hauptreihe verschiedenen Strahlenreihen λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 etc. und im Hinblicke auf die, im Ganzen genommen, mit der zunehmenden Brechbarkeit der Strahlen (bei wachsender Dichtigkeit der Linien) abnehmende Intensität des Spectrums nicht erwarten dürfen, wie bei der Hauptreihe die ersten 14 Glieder auffinden zu können, sondern wird sich mit dem Nachweise einer desto geringeren Anzahl erster Glieder λ_1, λ_2, λ_3, λ_4 etc. begnügen müssen, je geringer die Intensität derselben sein wird.

Ich werde im zweiten Theile dieser Abhandlung mit thunlichster Vollständigkeit und mit Berücksichtigung auch neuerer Messungen der Wasserstofflinien, wie z. B. jener des Herrn J. S. Ames (»On some Gaseous Spectra«, Phil. Magaz., July 1890), die noch unbekannten Linien des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums für die mit diesem sich beschäftigenden Beobachter veröffentlichen. Um jedoch meine mit Hilfe der Induction und der mechanischen Analyse selbständig fortschreitenden spectrologischen Untersuchungen schon jetzt mit der experimentellen Spectralanalyse in innige Berührung zu bringen, stelle ich im Folgenden die Wellenlängen jenes Theiles der noch unbekannten Wasserstofflinien zusammen, welche sich auf Grund der von mir aufgefundenen vier- und mehrgliedrigen

Balmer'schen Reihen voraussagen lassen, und werde später einige Bemerkungen hinzufügen, welche mir für den wirklichen experimentellen Nachweis dieser, sowie der übrigen noch unbekannten, wenn auch noch so schwachen Linien des Wasserstoffes von Wichtigkeit zu sein scheinen.

Die vorausgesagten Wellenlängen sind sowohl in der Angström'schen Scala, in welcher sie durch die Analyse des Hasselberg'schen Spectrums unmittelbar erhalten wurden, als auch in der Müller- und Kempf'schen Scala gegeben, in welcher sie hauptsächlich nur noch mit den zufälligen Fehlern der Hasselberg'schen Messungen (in der Regel höchstens 0·2 bis 0·3 A. E.) behaftet sind. Sie sind nach den steigenden Werthen von h geordnet, welche den Balmer'schen Reihen entsprechen, zu welchen sie gehören; das jeder Wellenlänge beigefügte Symbol λ_n ($n = 1, 2, 3$ etc.) deutet ihre Stellung in der betreffenden Reihe an. Ich füge noch zur Erleichterung der Übersicht eine kleine Tabelle hinzu, welche in ihrer ersten Colonne die neuen Wellenlängen λ_n (nach der Scala von Müller und Kempf) nach ihren abnehmenden Werthen geordnet, in der zweiten deren Stellenzeiger n, in der dritten die zugehörigen Werthe von h (ebenfalls nach der Müller und Kempf'schen Scala) gibt.

5. Vorausgesagte, derzeit noch unbekannte Strahlen des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums.

(A. = Angström's Scala, M. K. = Müller und Kempf's Scala.)

Balmer'sche Reihe: $h =$	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
3731·5 A. 3732·1 M. K.	λ_1 {6716·7 A. 6717·8 M. K.}; λ_6 {3980·2 A. 3980·9 M. K.}; λ_7 {3925·3 A. 3925·9 M. K.}; λ_8 {3887·0 A. 3887·6 M. K.}
3732·7 A. 3733·3 M. K.	λ_1 {6718·9 A. 6720·0 M. K.}; λ_6 {3981·6 A. 3982·2 M. K.}; λ_7 {3926·7 A. 3927·3 M. K.}; λ_8 {3888·3 A. 3888·9 M. K.}

Balmer'sche Reihe: h =	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
3737·1 A. 3737·7 M.K.	λ_1 { 6726·8 A. / 6727·9 M.K. }; λ_6 { 3986·2 A. / 3986·9 M.K. }; λ_7 { 3931·2 A. / 3931·8 M.K. }; λ_8 { 3892·8 A. / 3893·4 M.K.
3761·7 A. 3762·3 M.K.	λ_1 { 6771·0 A. / 6772·1 M.K. }; λ_6 { 4012·5 A. / 4013·2 M.K. }; λ_7 { 3957·1 A. / 3957·7 M.K. }; λ_8 { 3918·4 A. / 3919·0 M.K.
3840·2 A. 3840·8 M.K.	λ_1 { 6912·4 A. / 6913·5 M.K. }; λ_4 { 4320·2 A. / 4320·9 M.K. }; λ_7 { 4039·7 A. / 4040·4 M.K. }; λ_8 { 4000·2 A. / 4000·9 M.K.
3892·4 A. 3893·0 M.K.	λ_1 { 7006·4 A. / 7007·5 M.K. }; λ_5 { 4238·4 A. / 4239·1 M.K. }; λ_6 { 4151·9 A. / 4152·6 M.K. }; λ_8 { 4054·6 A. / 4055·3 M.K.
3901·2 A. 3901·9 M.K.	λ_1 { 7022·2 A. / 7023·4 M.K. }; λ_5 { 4248·1 A. / 4248·8 M.K. }; λ_7 { 4103·9 A. / 4104·5 M.K. }; λ_8 { 4063·8 A. / 4064·4 M.K.
3962·9 A. 3963·6 M.K.	λ_1 { 7133·3 A. / 7134·4 M.K. }; λ_5 { 4315·2 A. / 4315·9 M.K. }; λ_7 { 4168·8 A. / 4169·5 M.K. }; λ_8 { 4128·0 A. / 4128·7 M.K.
3998·0 A. 3998·6 M.K.	λ_1 { 7196·3 A. / 7197·5 M.K. }; λ_3 { 4759·5 A. / 4760·2 M.K. }; λ_5 { 4353·3 A. / 4354·0 M.K. } λ_6 { 4264·5 A. / 4265·2 M.K.
4029·7 A. 4030·4 M.K.	λ_1 { 7253·6 A. / 7254·7 M.K. }; λ_6 { 4298·4 A. / 4299·1 M.K. }; λ_7 { 4239·1 A. / 4239·8 M.K.
4050·3 A. 4050·9 M.K.	λ_1 { 7290·5 A. / 7291·6 M.K. }; λ_6 { 4320·3 A. / 4321·0 M.K. }; λ_7 { 4260·7 A. / 4261·4 M.K. }; λ_8 { 4219·0 A. / 4219·7 M.K.
4146·4 A. 4147·1 M.K.	λ_1 { 7463·5 A. / 7464·7 M.K. }; λ_7 { 4361·8 A. / 4362·5 M.K. }; λ_8 { 4319·1 A. / 4319·8 M.K.
4163·3 A. 4164·0 M.K.	λ_1 { 7494·0 A. / 7495·2 M.K. }; λ_7 { 4379·6 A. / 4380·3 M.K. }; λ_8 { 4336·8 A. / 4337·5 M.K.

Balmer'sche Reihe: $h =$	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
4165·5 A. 4166·2 M.K.	λ_1 {7497·9 A. 7499·1 M.K.}; λ_3 {4958·9 A. 4959·7 M.K.}; λ_5 {4535·7 A. 4536·4 M.K.}; λ_7 {4381·8 A. 4382·5 M.K.}
4166·7 A. 4167·4 M.K.	λ_1 {7500·0 A. 7501·2 M.K.}; λ_2 {5555·6 A. 5556·5 M.K.}; λ_4 {4687·5 A. 4688·3 M.K.}; λ_7 {4383·1 A. 4383·8 M.K.}
4171·8 A. 4172·5 M.K.	λ_1 {7509·3 A. 7510·5 M.K.}; λ_2 {5562·5 A. 5563·4 M.K.}; λ_4 {4693·3 A. 4694·1 M.K.}; λ_8 {4345·7 A. 4346·4 M.K.}
4179·3 A. 4179·9 M.K.	λ_1 {7522·7 A. 7523·9 M.K.}; λ_2 {5572·3 A. 5573·2 M.K.}; λ_7 {4396·4 A. 4397·1 M.K.}; λ_8 {4353·4 A. 4354·1 M.K.}
4194·0 A. 4194·7 M.K.	λ_1 {7549·2 A. 7550·4 M.K.}; λ_2 {5592·0 A. 5592·9 M.K.}; λ_3 {4992·8 A. 4993·6 M.K.}; λ_8 {4368·7 A. 4369·4 M.K.}
4211·6 A. 4212·3 M.K.	λ_1 {7581·0 A. 7582·2 M.K.}; λ_4 {4738·1 A. 4738·9 M.K.}; λ_5 {4586·0 A. 4586·8 M.K.}; λ_7 {4430·4 A. 4431·1 M.K.}
4239·8 A. 4240·5 M.K.	λ_1 {7631·6 A. 7632·8 M.K.}; λ_2 {5653·1 A. 5654·0 M.K.}
4240·7 A. 4241·4 M.K.	λ_1 {7633·3 A. 7634·5 M.K.}; λ_4 {4770·8 A. 4771·6 M.K.}; λ_7 {4461·0 A. 4461·7 M.K.}; λ_8 {4417·4 A. 4418·1 M.K.}
4242·7 A. 4243·4 M.K.	λ_1 {7636·8 A. 7637·1 M.K.}; λ_3 {5050·8 A. 5051·6 M.K.}; λ_6 {4525·5 A. 4526·2 M.K.}
4245·4 A. 4246·1 M.K.	λ_1 {7641·8 A. 7643·1 M.K.}; λ_5 {4622·8 A. 4623·6 M.K.}
4252·4 A. 4253·1 M.K.	λ_1 {7654·3 A. 7655·6 M.K.}; λ_3 {5062·4 A. 5063·2 M.K.}; λ_6 {4535·9 A. 4536·6 M.K.}
4256·6 A. 4257·3 M.K.	λ_1 {7661·8 A. 7663·1 M.K.}; λ_5 {4634·9 A. 4635·7 M.K.}; λ_6 {4540·3 A. 4541·0 M.K.}

Balmer'sche Reihe: $h =$	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
4299·8 A. 4300·5 M.K.	λ_1 {7739·6 A. 7740·9 M.K.}; λ_3 {5118·7 A. 5119·5 M.K.}; λ_6 {4586·4 A. 4587·2 M.K.
4303·3 A. 4304·0 M.K.	λ_1 {7746·0 A. 7747·3 M.K.}; λ_6 {4590·2 A. 4591·0 M.K.}; λ_7 {4526·9 A. 4527·6 M.K.}; λ_8 {4482·6 A. 4483·3 M.K.
4401·8 A. 4402·5 M.K.	λ_1 {7923·2 A. 7924·5 M.K.}; λ_3 {5240·2 A. 5241·1 M.K.}; λ_6 {4695·2 A. 4696·0 M.K.}; λ_8 {4585·2 A. 4585·9 M.K.
4423·0 A. 4423·7 M.K.	λ_1 {7961·4 A. 7962·7 M.K.}; λ_5 {4816·2 A. 4817·0 M.K.}; λ_8 {4607·3 A. 4608·1 M.K.
4428·6 A. 4429·3 M.K.	λ_1 {7971·5 A. 7972·8 M.K.}; λ_6 {4723·8 A. 4724·6 M.K.}; λ_7 {4658·7 A. 4659·4 M.K.}; λ_8 {4613·1 A. 4613·9 M.K.
4551·9 A. 4552·7 M.K.	λ_1 {8193·5 A. 8194·8 M.K.
4571·6 A. 4572·4 M.K.	λ_1 {8229·0 A. 8230·3 M.K.}; λ_3 {5442·4 A. 5443·3 M.K.} λ_6 {4876·4 A. 4877·2 M.K.}; λ_7 {4809·1 A. 4809·9 M.K.
4604·4 A. 4605·2 M.K.	λ_1 {8288·0 A. 8289·3 M.K.}; λ_3 {5481·5 A. 5482·4 M.K.}; λ_6 {4911·4 A. 4912·2 M.K.}; λ_7 {4843·6 A. 4844·4 M.K.
4618·8 A. 4619·6 M.K.	λ_1 {8313·9 A. 8315·2 M.K.}; λ_6 {4926·7 A. 4927·5 M.K.}; λ_7 {4858·8 A. 4859·6 M.K.}; λ_8 {4811·3 A. 4812·1 M.K.
4649·0 A. 4649·9 M.K.	λ_1 {8368·2 A. 8369·6 M.K.}; λ_3 {5534·5 A. 5535·4 M.K.}; λ_5 {5062·2 A. 5063·0 M.K.}; λ_6 {4958·9 A. 4959·7 M.K.
4650·4 A. 4651·1 M.K.	λ_1 {8370·7 A. 8372·0 M.K.}; λ_4 {5231·7 A. 5232·6 M.K.}; λ_7 {4892·0 A. 4892·8 M.K.}; λ_8 {4844·1 A. 4844·9 M.K.

Balmer'sche Reihe: $h =$	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
4702·6 A. 4703·4 M.K.	λ_1 {8464·6 A. 8466·0 M.K.}; λ_7 {4946·9 A. 4947·7 M.K.} λ_8 {4898·4 A. 4899·3 M.K.}
4723·0 A. 4723·7 M.K.	λ_1 {8501·3 A. 8502·7 M.K.}; λ_6 {5037·8 A. 5038·6 M.K.} λ_8 {4919·7 A. 4920·5 M.K.}
4743·0 A. 4743·8 M.K.	λ_1 {8537·4 A. 8538·8 M.K.}; λ_6 {5059·2 A. 5060·0 M.K.} λ_8 {4940·6 A. 4941·4 M.K.}
4817·1 A. 4817·9 M.K.	λ_1 {8670·7 A. 8672·1 M.K.}; λ_5 {5245·3 A. 5246·1 M.K.}; λ_6 {5138·2 A. 5139·0 M.K.}; λ_8 {5017·8 A. 5018·6 M.K.}
4901·6 A. 4902·4 M.K.	λ_1 {8822·8 A. 8824·3 M.K.}; λ_2 {6535·4 A. 6536·5 M.K.}; λ_5 {5337·3 A. 5338·1 M.K.}; λ_8 {5105·8 A. 5106·6 M.K.}
4976·6 A. 4977·4 M.K.	λ_1 {8957·6 A. 8959·4 M.K.}; λ_2 {6635·5 A. 6636·6 M.K.}; λ_7 {5235·1 A. 5236·0 M.K.}; λ_8 {5184·0 A. 5184·8 M.K.}
5005·4 A. 5006·2 M.K.	λ_1 {9009·8 A. 9011·3 M.K.}; λ_2 {6673·9 A. 6675·0 M.K.}; λ_5 {5450·3 A. 5451·2 M.K.} λ_6 {5339·1 A. 5340·0 M.K.}
5018·8 A. 5019·6 M.K.	λ_1 {9033·8 A. 9035·3 M.K.}; λ_2 {6691·7 A. 6692·8 M.K.}; λ_6 {5353·3 A. 5354·2 M.K.}; λ_7 {5279·5 A. 5280·3 M.K.}
5029·8 A. 5030·6 M.K.	λ_1 {9053·7 A. 9055·2 M.K.}; λ_2 {6706·4 A. 6707·5 M.K.}; λ_5 {5476·9 A. 5477·8 M.K.}; λ_8 {5239·4 A. 5240·3 M.K.}
5054·9 A. 5055·7 M.K.	λ_1 {9098·8 A. 9100·3 M.K.}; λ_2 {6739·8 A. 6740·9 M.K.}; λ_4 {5686·7 A. 5687·6 M.K.}
5057·1 A. 5057·9 M.K.	λ_1 {9102·7 A. 9104·2 M.K.}; λ_2 {6742·7 A. 6743·8 M.K.}; λ_4 {5689·2 A. 5690·1 M.K.}; λ_8 {5267·8 A. 5268·6 M.K.}

Balmer'sche Reihe: $h =$	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
5079·3 A. 5080·2 M.K.	λ_1 {9142·8 A. / 9144·3 M.K.}; λ_2 {6772·5 A. / 6773·6 M.K.}; λ_5 {5530·8 A. / 5531·7 M.K.}; λ_6 {5418·0 A. / 5418·9 M.K.}
5107·1 A. 5107·9 M.K.	λ_1 {9192·7 A. / 9194·2 M.K.}; λ_2 {6809·4 A. / 6810·5 M.K.}; λ_4 {5745·5 A. / 5746·4 M.K.}; λ_6 {5447·5 A. / 5448·4 M.K.}
5121·9 A. 5122·8 M.K.	λ_1 {9219·4 A. / 9221·0 M.K.}; λ_2 {6829·2 A. / 6830·3 M.K.}; λ_5 {5577·2 A. / 5578·1 M.K.}; λ_6 {5463·4 A. / 5464·3 M.K.}
5141·5 A. 5142·4 M.K.	λ_1 {9254·7 A. / 9256·2 M.K.}; λ_2 {6855·3 A. / 6856·4 M.K.}; λ_6 {5484·3 A. / 5485·2 M.K.}
5160·2 A. 5161·1 M.K.	λ_1 {9288·5 A. / 9290·0 M.K.}; λ_2 {6880·3 A. / 6881·4 M.K.}; λ_4 {5805·3 A. / 5806·2 M.K.}; λ_8 {5375·3 A. / 5376·2 M.K.}
5162·3 A. 5163·1 M.K.	λ_1 {9292·1 A. / 9293·6 M.K.}; λ_2 {6883·1 A. / 6884·2 M.K.}; λ_4 {5807·6 A. / 4808·5 M.K.}; λ_8 {5377·4 A. / 5378·2 M.K.}
5170·1 A. 5170·9 M.K.	λ_1 {9306·1 A. / 9307·6 M.K.}; λ_2 {6893·4 A. / 6894·5 M.K.}
5175·5 A. 5176·4 M.K.	λ_1 {9315·9 A. / 9317·4 M.K.}; λ_2 {6900·7 A. / 6901·8 M.K.}; λ_5 {5635·5 A. / 5636·0 M.K.}; λ_7 {5444·4 A. / 5445·3 M.K.}
5187·1 A. 5187·9 M.K.	λ_1 {9336·7 A. / 9338·2 M.K.}; λ_2 {6916·1 A. / 6917·2 M.K.}; λ_5 {5648·1 A. / 5649·0 M.K.}; λ_8 {5403·2 A. / 5404·1 M.K.}
5208·4 A. 5209·3 M.K.	λ_1 {9375·2 A. / 9376·7 M.K.}; λ_2 {6944·6 A. / 6945·7 M.K.}; λ_6 {5555·7 A. / 5556·6 M.K.}; λ_7 {5479·0 A. / 5479·9 M.K.}

Balmer'sche Reihe: $h =$	Wellenlängen der neuen Linien und ihre Stellung λ_n in der betreffenden Balmer'schen Reihe
5269·4 A. 5270·3 M.K.	λ_1 {9484·9 A. / 9486·5 M.K.}; λ_2 {7025·9 A. / 7027·1 M.K.}; λ_7 {5543·1 A. / 5544·0 M.K.}; λ_8 {5489·0 A. / 5489·9 M.K.}
5289·1 A. 5289·9 M.K.	λ_1 {9520·3 A. / 9521·9 M.K.}; λ_2 {7052·1 A. / 7053·3 M.K.}; λ_4 {5950·2 A. / 5951·2 M.K.}; λ_8 {5509·4 A. / 5510·3 M.K.}
5312·0 A. 5312·9 M.K.	λ_1 {9561·6 A. / 9563·2 M.K.}; λ_2 {7082·7 A. / 7083·9 M.K.}; λ_4 {5976·0 A. / 5977·0 M.K.}; λ_7 {5588·0 A. / 5588·9 M.K.}
5371·4 A. 5372·3 M.K.	λ_1 {9668·5 A. / 9670·1 M.K.}; λ_2 {7161·8 A. / 7163·0 M.K.}; λ_7 {5650·4 A. / 5651·3 M.K.}
5428·7 A. 5429·6 M.K.	λ_1 {9771·6 A. / 9773·2 M.K.}; λ_2 {7238·2 A. / 7239·4 M.K.}; λ_3 {6462·7 A. / 6463·8 M.K.}; λ_7 {5710·7 A. / 5711·6 M.K.}
5456·2 A. 5457·1 M.K.	λ_1 {9821·1 A. / 9822·7 M.K.}; λ_2 {7274·9 A. / 7276·1 M.K.}; λ_3 {6495·5 A. / 6496·5 M.K.}; λ_6 {5819·9 A. / 5820·9 M.K.}
5597·4 A. 5598·3 M.K.	λ_1 {10075·4 A. / 10077·0 M.K.}; λ_2 {7463·2 A. / 7464·4 M.K.}; λ_3 {6663·6 A. / 6664·7 M.K.}; λ_6 {5970·6 A. / 5971·6 M.K.}

6.

Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala	Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala
10077·0	1	5598·3	7924·5	1	4402·5
9822·7	1	5457·1	7747·3	1	4304·0
9773·2	1	5429·6	7740·9	1	4300·5
9670·1	1	5372·3	7663·1	1	4257·3
9563·2	1	5312·9	7655·6	1	4253·1
9521·9	1	5289·9	7643·1	1	4246·1
9486·5	1	5270·3	7637·1	1	4243·4
9376·7	1	5209·3	7634·5	1	4241·4
9338·2	1	5187·9	7632 8	1	4240·5
9317·4	1	5176·4	7582·2	1	4212·3
9307·6	1	5170·9	7550 4	1	4194·7
9293·6	1	5163·1	7523·9	1	4179·9
9290·0	1	5161·1	7510 5	1	4172·5
9256·2	1	5142·4	7501·2	1	4167·4
9221·0	1	5122·7	7499·1	1	4166·2
9194·2	1	5107·9	7495·2	1	4164·0
9144·3	1	5080·2	* {7464·7	1	4147·1
9104·2	1	5057·9	{7464·4	2	5598·3
9100·3	1	5055·7	7291·6	1	4050·9
9055·2	1	5030·6	7276·1	2	5457·1
9035·3	1	5019·6	7254·7	1	4030·4
9011·3	1	5006·2	7239·4	2	5429·6
8959·4	1	4977·4	7197·5	1	3998·6
8824·3	1	4902·4	7163·0	2	5372·3
8672·1	1	4817·9	7134·4	1	3963·6
8538·8	1	4743·8	7083·9	2	5312·9
8502·7	1	4723·7	7053·3	2	5289·9
8466·0	1	4703·4	7027·1	2	5270·3
8372·0	1	4651·1	7023·4	1	3901·9
8369·6	1	4649·8	7007·5	1	3893·0
8315·2	1	4619·6	6945·7	2	5209·3
8289·3	1	4605·2	6917·2	2	5187·9
8230·3	1	4572·4	6913·5	1	3840·8
8194·8	1	4552·7	6901·8	2	5176·4
7972·8	1	4429·3	6894·5	2	5170·9
7962·7	1	4423·7	6884·2	2	5163·1

Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala	Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala
6881·4	2	5161·1	* {5556·6	6	5209·3
6856·4	2	5142·3	{5556·5	2	4167·4
6830·3	2	5122·8	5544·0	7	5270·3
6810·5	2	5107·9	5535·4	3	4649·8
6773·6	2	5080·2	5531·7	5	5080·2
6772·1	1	3762·3	5510·3	8	5289·9
6743·8	2	5057·9	5489·9	8	5270·3
6740·9	2	5055·7	5485·2	6	5142·4
6727·9	1	3737·7	5482·4	3	4605·2
6720·0	1	3733·3	5479·9	7	5209·3
6717·8	1	3732·1	5477·8	5	5030·6
6707·5	2	5030·6	5464·3	6	5122·8
6692·8	2	5019·6	5451·2	5	5006·3
6675·0	2	5006·2	5448·4	6	5107·9
6664·7	3	5598·3	5445·3	7	5176·4
6636·6	2	4977·4	5443·3	3	4572·4
6536·5	2	4902·4	5418·9	6	5080·2
6496·5	3	5457·1	5404·1	8	5187·9
6463·8	3	5429·6	5378·2	8	5163·1
5977·0	4	5312·9	5376·2	8	5161·1
5971·6	6	5598·3	5354·2	6	5019·6
5951·2	4	5289·9	5340·0	6	5006·2
5820·9	6	5457·1	5338·1	5	4902·4
5808·5	4	5163·1	5280·3	7	5019·6
5806·2	4	5161·1	5268·6	8	5057·9
5746·4	4	5107·9	5246·1	5	4817·9
5711·6	7	5429·6	5241·1	3	4402·5
5690·1	4	5057·9	5240·3	8	5030·6
5687·6	4	5055·7	5236·0	7	4977·4
5654·0	2	4240·5	5232·6	4	4651·1
5651·3	7	5372·3	5184·8	8	4977·4
5649·0	5	5187·9	5139·0	6	4817·9
5636·5	5	5176·4	5119·5	3	4300·5
5592·9	2	4194·7	5106·6	8	4902·4
5588·9	7	5312·9	* {5063·0	5	4649·8
5578·1	5	5122·8	{5063·2	3	4253·1
5573·2	2	4179·9	5060·0	6	4743·8
5563·4	2	4172·5	5051·6	3	4243·4

Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala	Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala
5038·6	6	4723·7	4527 6	7	4304·0
5018·6	8	4817·9	4526·2	6	4243·4
4993·6	3	4194·7	4483·3	8	4304·0
* {4959·7	3	4166·2	4461·7	7	4241·4
{4959·7	6	4649·8	4431·1	7	4212·7
4947·7	7	4703·4	4418·1	8	4241·4
4941·4	8	4743·8	4397·1	7	4179·9
4927·5	6	4619·6	4383·8	7	4167·4
4920·5	8	4723·7	4382·5	7	4166·2
4912·2	6	4605·2	4380·3	7	4164·0
4899·3	8	4703·4	4369·4	8	4194·7
4892·8	7	4651·1	4362·5	7	4147·1
4877·2	6	4572·4	* {4354·1	8	4180·9
4859·6	7	4619·6	{4354·0	5	3998·6
* {4844·9	8	4651·1	4346·4	8	4172·5
{4844·4	7	4605·2	4337·5	8	4164·0
4817·0	5	4423·7	* {4321·0	6	4050·9
4812·1	8	4619·6	{4320·9	4	3840·8
4809·9	7	4572·4	4319·8	8	4147·1
4771·6	4	4241·4	4315·9	5	3963·6
4760·2	3	3998·6	4299·1	6	4030·4
4738·9	4	4212·3	4265·2	6	3998·6
4724·6	6	4429·3	4261·4	7	4050·9
4696·0	6	4402·5	4248·8	5	3901·9
4694·1	4	4172·5	* {4239·8	7	4030·4
4688·3	4	4167·4	{4239·1	5	3893·0
4659·4	7	4429·3	4219·7	8	4050·9
4635·7	5	4257·3	4169·5	7	3963·6
4623·6	5	4246·1	4152·6	6	3893·0
4613·9	8	4429·3	4128·7	8	3963·6
4608·1	8	4423·7	4104·5	7	3901·9
4591·0	6	4304·0	4064·4	8	3901·9
* {4587·2	6	4300·5	4055·3	8	3893·0
{4586·8	5	4212·3	4040·4	7	3840·8
4585·9	8	4402·5	4013·2	6	3762·3
4541·0	6	4257·3	4000·9	8	3840·8
* {4536·6	6	4253·1	3986·9	6	3737·7
{4536·4	5	4166·2	3982·2	6	3733·3

Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala	Vorausgesagte Wellenlängen λ_n = Müller und Kempf's Scala	Index n =	Balmer'sche Reihe: h = Müller und Kempf's Scala
3980·9	6	3732·1	3919·0	8	3762·3
3957·7	7	3762·3			
3931·8	7	3737·7	3893·4	8	3737·7
3927·3	7	3733·3	3888·9	8	3733·3
3925·9	7	3732·1	3887·6	8	3732·1

Da die in der Columne unter λ_n angeführten Wellenlängen in der Regel nur bis zu 0·3 A. E. fehlerhaft sein dürften, so können die durch Sternchen (*) hervorgehobenen Linienpaare: (7464·7, 7464·4), (5556·6, 5556·5), (5063·0, 5063·2), (4844·9, 4844·4), (4587·2, 4586·7), (4536·6, 4536·4), (4354·1, 4354·0), (4321·0, 4320·9), (4239·8, 4239·1)?, deren Linien von verschiedener Herkunft sind, weil sie zu verschiedenen Balmer'schen Reihen gehören, trotz der Differenz ihrer Wellenlängen möglicherweise auch aus je zwei zusammenfallenden Linien bestehen, welche zusammen je eine einzige Linie bilden, deren Intensität die Summe der Intensitäten der beiden Componenten ist. Umgekehrt können zwei Linien verschiedener Herkunft, wie z. B. λ_3 4959·7 (Balmer'sche Reihe: $h = 4166·1$) und λ_6 4959·7 (Balmer'sche Reihe $h = 4649·8$) — trotz der im Wege der Rechnung gleichgefundenen Wellenlängen — wegen der kleinen Fehler, mit welchen die letzteren behaftet sind, auseinanderliegen und in diesem Falle bei hinreichend grosser Dispersion von einander getrennt werden. Der Fall, dass zwei, ja selbst mehrere Linien verschiedener Herkunft ganz oder doch so nahe zusammenfallen, dass sie als eine einzelne Linie erscheinen, deren Intensität die Summe der Intensitäten ihrer Componenten ist, ist beim Wasserstoffe kein vereinzelter. Im Gegentheile sind Fälle dieser Art die Regel, wie hier und in der Folge zum ersten Male nachgewiesen werden soll.

Prüft man nämlich die Linien des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums auf ihre Herkunft, so stellt sich heraus, dass die meisten derselben unzweifelhaft — als Glieder ver-

schiedenen Ranges (Stellenzeigers) — zu zwei und mehr verschiedenen Balmer'schen Reihen gehören. Die im Nachstehenden gegebene Zusammenstellung der Linien des Hasselberg'schen Spectrums ist ein beredter Ausdruck dieser Thatsache, indem neben jeder Linie die Werthe von h für die verschiedenen Balmer'schen Reihen, zu welchen die sie erzeugenden Componenten gehören, angegeben und denselben Symbole von der Form »$n^{(\nu)}$« beigefügt sind, durch welche angedeutet wird, dass die betreffende Balmer'sche Reihe h mit ν von den acht ersten hier in Betracht gezogenen Gliedern in das von Hasselberg gegebene Spectrum fällt, und dass unter diesen die bezügliche Linie (oder vielmehr deren betreffende integrirende Componente) als Glied λ_n mit dem Index n auftritt.

Die erste Columne der Tabelle gibt die Wellenlängen λ (Angstr. Scala), die zweite die Intensitäten der Strahlen des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums nach Hasselberg, die dritte Columne die Symbole $n^{(\nu)}$ der zugehörigen integrirenden Componenten λ_n (soweit dieselben bis jetzt ermittelt werden konnten), die vierte die Werthe von h für jene Balmer'schen Reihen, zu welchen die einzelnen Componenten gehören. Die Intensitäten der letzteren sind unbekannt, ihre Summenwirkung ist jedoch als »Intensität« des betreffenden beobachteten Wasserstoffstrahles gegeben.

7. Übersicht der bis jetzt ermittelten Componenten der Strahlen des sogenannten zusammengesetzten Wasserstoffspectrums.

(Vergl. Tabelle I.)

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h=$	Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h=$
6422·67	1·2	2^{4}	4817·08	6394·32	1·2	2^{3}	4795·70
		3^{3}	5395·10			3^{5}	5371·38
		4^{3}	5709·11			4^{2}	5683·90

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe h =
6358·54	1	1^3	3532·62
		4^3	5652·30
		5^2	5839·71
6337·60	1·2	2^3	4753·03
		3^2	5323·31
		4^3	5633·73
		5^2	5820·30
6323·87	4	2^5	4743·00
		3^4	5312·02
		4^2	5621·26
6300·75	1·2	1^3	3500·28
		2^3	4725·69
		3^2	5292·49
		5^2	5786·26
6296·90	3·4	1^3	3498·40
		2^5	4722·96
		3^1	5289·08
		4^4	5597·44
		5^3	5783·38
6283·39	3	2^3	4712·75
		3^3	5277·88
		5^4	5770·28
6273·00	1	3^1	5269·40
6269·63	1	1^2	3483·21
		2^5	4702·58
		3^3	5266·35
6237·26	3·4	1^2	3465·05
6232·09	1	1^2	3462·43
		4^2	5539·67
6223·96	4	2^2	4668·18
		3^3	5228·13
6200·76	1·2	1^2	3444·93
		2^4	4650·38
		3^4	5208·45
		4^2	5512·03
6198·67	4	2^4	4649·02
		3^3	5206·89

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe h =
6196·14	3	2^3	4647·28
		3^2	5204·62
		4^3	5507·90
6182·19	4	1^2	3434·56
		2^3	4636·51
6175·57	2	1^3	3431·03
		2^3	4631·87
		3^4	5187·08
6173·57	3·4	2^2	4630·16
		3^2	5185·64
		4^3	5487·24
6169·46	2·3	2^3	4627·33
		6^3	5783·38
6167·07	1	2^3	4625·40
		3^3	5180·65
		4^3	5481·71
6163·95	2	3^2	5177·78
		4^3	5479·46
6161·22	3·4	1^2	3423·09
		2^2	4621·09
		3^4	5175·51
6158·68	1·2	1^3	3421·45
		2^1	4618·82
		3^2	5173·42
6154·94	2	1^2	3419·41
		3^6	5170·08
		4^3	5471·05
		5^3	5652·30
		6^1	5770·28
6152·65	1·2	1^3	3418·21
		3^2	5168·33
		4^2	5469·16
6150·74	1·2	1^2	3417·21
		2^2	4613·23
		3^3	5166·42
		4^2	5467·57

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
6145·70	1·2	1^2 3^4	3414·31 5162·29
6143·33	1·2	1^3 3^4 7^2	3412·89 5160·25 5839·71
6140·68	1	1^2 3^2 4^3	3411·61 5158·24 5458·08
6138·80	1	1^2 2^1 3^3 4^4	3410·38 4604·43 5156·88 5456·19
6134·45	6	3^3 4^3 5^3	5153·10 5452·87 5633·73
6126·61 neblig	4	1^2	3403·73
6120·98	6	1^2 2^3 3^5 4^3 5^2	3400·42 4590·63 5141·51 5440·61 5621·26
6118·42	1·2	1^2	3399·08
6112·04	1	1^2 3^3 4^3	3395·81 5133·93 5432·86
6107·53	1	3^3 4^4	5130·68 5428·68
6097·66	2	3^4	5121·92
6095·20	4	1^2 2^4 3^3 5^4	3386·17 4571·65 5119·82 5597·44
6093·00	1	3^3 (3^4?) 4^3	5118·18 5415·98

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
6090·00	3·4	3^2 4^2 6^3	5115·38 5413·16 5709·11
6083·85 neblig, doppelt	1	2^3 3^2 7^3	4563·00 5110·58 5783·38
6080·00	5	3^4	5107·08
6078·41	1	3^2 4^2	5105·67 5403·13
6073·82	3	3^2 4^2	5101·92 5399·17
6069·56	5	2^7 3^3 4^3 7^4	4551·95 5098·58 5395·10 5770·28
6066·82 doppelt	3	3^3	5096·15
6062·88	3	3^2 6^2 8^2	5093·01 5683·90 5820·30
6055·67	1·2	1^2	3364·05
6052·06 neblig	4	2^3	4538·99
6047·24	2·3	1^2 2^3 3^4	3359·50 4535·63 5079·35
6044·44	1·2	1^2 3^3	3358·20 5077·40
6042·30	1·2	1^2 4^5	3357·06 5371·38
6040·23	1·2	3^2	5073·85
6031·07	6	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt gefundenen Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
6027·21	4	3^3 8^2	5063·00 5786·26
6022·87	3·4	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	
6020·43	4	2^2 3^4	4515·36 5057·08
6017·46	6	3^5	5054·87
6011·02 doppelt	1	1^2 2^3 3^3 8^4	3339·32 4508·29 5049·42 5770·28
6006·40	1	1^2 2^3 3^3	3336·87 4504·75 5044·93
6004·24	1	1^2 3^2	3335·45 5043·39
6002·25	3·4	3^2 5^2	5041·78 5512·03
• 5997·38	1	1^2 5^3	3331·77 5507·90
5993·74	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	
5991·95	3	3^3	5033·08
5989·91	3	2^3 3^2	4492·50 5031·67
5988·42	3	3^4 4^2	5029·83 5323·31
5982·17	4	2^3	4486·53

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5974·87	5	1^2 2^3 3^4 5^3	3319·14 4481·00 5018·77 5487·24
5969·15	3	1^2 5^3	3316·36 5481·71
5966·57	3·4	1^2 5^3	3314·72 5479·46
5962·62	3	1^2 3^3	3312·55 5008·85
5959·00	3·4	3^4	5005·43
5955·47	1	1^2 3^2 5^2	3308·67 5002·49 5469·16
5949·15	4	2^2 3^3	4461·95 4996·87
5946·80	3·4	3^3 8^3	4995·00 5709·11
5942·86	1	2^2 5^3	4457·07 5458·08
5941·15	1	1^2 3^2 5^4	3300·40 4990·41 5456·19
5937·91	5	3^3 4^3 5^3	4987·76 5277·88 5452 87
5935·36	1	2^3	4451·47
5930·77	5	3^3	4982·16
5927·48	1	1^2 4^4	3292·90 5269·40
5924·17	4	1^2 3^4 4^3 5^3	3291·30 4976·61 5266·35 5440·61

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5920·09	4	Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	
5915 60	4	3^2	4969·11
		5^3	5432·86
5911·32	1	1^2	3284 07
		3^2	4965·22
		5^4	5428·68
5909·02	2·3	3^3	4963·64
		6^2	5539·67
5904·66	1	2^4	4428 61
		3^3	4959·88
5903·06	1·2	Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	
5899·97	1·2	2^3	4425·14
5897·50	1	2^5	4423·02
		3^3	4953·86
		5^3	5415·98
5895·41	1	3^3	4951·97
5893·36	1·2	2^3	4420·02
		3^3	4950·30
5891·15	1	Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5887·87	6	2^3	4416 08
		3^2	4945·57
		7^4	5597·44
		8^3	5652·30
5883·52	6	3^3	4942·28
		5^2	5403·13
5878 08	4	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	
5875·45	1	6^3	5507 90
5871·38	4	3^2	4932·04
5868·76	4	2^4	4401·77
		8^3	5633·73
5863·91	2	Sind wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen nicht nachweisbar.	
5861·01	1·2		
5859·32	1	1^2	3255·11
		2^3	4394·58
		4^4	5208·45
5856·67	1	2^3	4392·57
5850·96	2	3^2	4914·75
5848·61	2	5^5	5371·38
5846·84	1	2^3	4385·47
		6^3	5481·71
5835·45	4	2^2	4376·55
		3^4	4901·58
		4^4	5187·08
		6^3	5471·05

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5832·34	2·3	3^3 6^2	4899·12 5467·57
5830·53	2·3	8^4	5597·44
5824·00	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5822·00	3·4	4^4 6^3	5175·51 5458·08
5818·82	3	3^3	4887·71
5816·10	1	3^2 4^6 6^3	4885·43 5170·08 5452·87
5814·48	3	2^3 4^2	4360·82 5168·33
5812·00	6	4^3	5166·42
5804·50	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5803·10	1	3^2 4^2 6^3	4874·82 5158·24 5440·61
5799·92	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5797·80	1	3^3 4^3	4869·84 5153·10
5795·17	1	6^3	5432·86
5793·33	2	2^2	4344·80
5790·52	2	2^2 6^4	4342·76 5428·68
5786·32	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5784·49	4	3^3 4^5 5^4	4858·87 5141·51 5312·02
5778·12	3	2^3	4333·43
5773·85	4	3^2 6^2	4849·98 5413·16
5772·02	1	3^2 4^3 7^3	4848·17 5130·68 5487·24
5765·42	2·3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5761·94	1	4^4	5121·92
5759·35	3·4	4^3 5^4 6^2	5119·82 5289·08 5399·17
5756·42	3·4	3^2	4835·66
5739·55	1	2^3 3^3 4^2 7^4	4304·57 4821·33 5101·92 5456·19
5737·90	1	2^4 5^4	4303·33 5269·40
5734·77	4	3^4 5^3	4817·08 5266·35

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5733·30	1·2	2^{5} 4^{3}	4299·80 5096·15
5729·85	4	4^{2} 6^{5}	5093·01 5371·38
5726·56	4	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5721·63	1		
5714·17	1·2	1^{2} 4^{4}	3174·90 5079·35
5711·83	2	4^{3}	5077·40
5708·14	1	4^{2} 8^{3}	5073·85 5479·46
5702·25	3	1^{2}	3167·92
5699·34	1·2	1^{2} 8^{3}	3166·26 5471·05
5696·09	1·2	4^{3}	5063·00
5692·97	1·2	5^{3}	5228·13
5688·10 neblig	4	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5683·09	3·4	1^{2} 8^{4}	3157·20 5456·19
5681·64	3·4	1^{2}	3156·43
5675·36	1	1^{2} 2^{4} 4^{3} 7^{3}	3153·13 4256·57 5044·93 5395·10
5673·62	1	4^{2}	5043·39
5671·88	2	4^{2} 5^{4}	5041·78 5208·45

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5669·70	2	2^{4} 5^{3}	4252·39 5206·89
5666·37	2	1^{2} 6^{4}	3148·12 5312·02
5662·46	1	4^{3}	5033·08
5660·80	2·3	2^{6} 4^{2}	4245·45 5031·67
5658·57	2	3^{3} 4^{4}	4753·03 5029·83
5656·66	2	2^{5}	4242·68
5654·61	3	2^{4} 8^{4}	4240·70 5428·68
5651·50	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5646·41	1	3^{5} 4^{4} 5^{2}	4743·00 5018·77 5185·64
5645·17	1	1^{2} 6^{2}	3136·17 5292·49
5641·54	3	1^{2} 5^{3} 6^{4} 8^{3}	3134·21 5180·65 5289·08 5415·98
5633·43	3	5^{2}	5173·42
5630·97	1	1^{2} 2^{3} 4^{4}	3128·15 4223·14 5005·43
5629·30	2·3	5^{6} 6^{3}	5170·08 5277·88
5625·80	2·3	1^{2} 2^{2} 3^{3} 5^{3}	3125·30 4219·53 4725·69 5166·42

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h=$	Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h=$
5622·89	1	1^{2}	3123·63	5560·85	1	5^{4}	5107·08
		3^{5}	4722·96	5554·04	1·2	2^{4}	4165·48
5621·24	1	4^{3}	4996·87			6^{3}	5206·89
		5^{4}	5162·29	5551·45	2·3	2^{5}	4163·32
		6^{4}	5269·40			5^{3}	5098·58
5619·05	1·2	4^{3}	4995·00			6^{2}	5204·62
		5^{4}	5160·25	5546·67	1	1^{2}	3081·49
5615·33	1	2^{4}	4211·65			2^{3}	4159·78
		5^{3}	5156·88	5542·26	2·3	1^{2}	3079·01
5610·80	4	1^{2}	3117·02	5536·40	4	1^{2}	3075·83
		2^{3}	4207·98			3^{4}	4650·38
		3^{3}	4712·75	5532·84	1	3^{3}	4647·28
		4^{3}	4987·76			6^{4}	5187·08
		5^{3}	5153·10			8^{4}	5312·02
5607·84	1	2^{3}	4205·94	5529·04	1	1^{2}	3071·63
5602·46	2	2^{2}	4202·06			2^{5}	4146·39
5598·55	3	2^{3}	4198·68			4^{2}	4914·75
		3^{5}	4702·58			5^{3}	5077·40
		4^{4}	4976·61	5525·98	1·2	2^{3}	4144·29
		5^{5}	5141·51			6^{3}	5180·65
5595·65	3·4	1^{2}	3108·64	5523·04	1	6^{2}	5177·78
		8^{5}	5371·38	5520·52	1	6^{4}	5175·51
5590·25	1·2	4^{2}	4969·11	5517·24	2·3	1^{2}	3065·26
		5^{3}	5133·93	5514·32	1	1^{2}	3063·51
5578·33	1·2	Wegen Unvoll-				3^{3}	4631·87
		ständigkeit der bis				4^{4}	4901·58
		jetzt ermittelten				6^{6}	5170·08
		Balmer'schen Rei-		5506·78	1	3^{3}	4625·40
		hen derzeit nicht				5^{4}	5057·08
		nachweisbar.				6^{4}	5162·29
5573·11	1·2	4^{3}	4953·86	5504·50	4	2^{3}	4128·54
		5^{3}	5118·18			5^{5}	5054·87
		(5^{4}?)				6^{4}	5160·25
5571·25	1·2	4^{3}	4951·97	5498·45	4	3^{4}	4618·82
5563·51	1	4^{2}	4945·57			4^{3}	4887·71
		7^{4}	5289·08			5^{3}	5049·42

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5494·79	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5493·07	1	1^2 5^3	3051·79 5044·93
5480·04	4	5^3	5033·08
5473·81	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5470·64	1		
5464·30	1	5^4	5018·77

Die Quecksilber-Linie bei 5459·90 deckt wahrscheinlich einen Wasserstoffstrahl, dessen Componenten:

		2^2 (2^3?)	4094 97
		6^3 (6^4?)	5118·18

sind.

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5456·18	1	4^2 6^2 7^4	4849·98 5115·38 5187·08
5453·96	1	4^2 5^3	4848·17 5008·85
5451·45	1·2	6^2	5110·58
5445·85	1	6^2 8^3	5105·67 5228·13
5438·98	1	5^3 6^3 7^6	4995·00 5098·58 5170·08

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5433·83	3·4	5^2	4990·41
5429·96	1	7^4	5162·29
5427·84	1	2^2 7^4	4070·75 5160·25
5425·00	3·4	5^3 7^3 8^4	4982·16 5156·88 5208·45
5419·03	4	3^7 4^4 5^4	4551·95 4817·08 4976·61
5417·36	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bisher ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5409·26	1	2^2	4057·08
5408·18	1	2^3 7^5	4056·10 5141·51
5406·26	1	2^3 5^2	4054·57 4965·22
5404·50	1	5^3	4963·64
5400·48	2	2^4 5^3 6^3 7^3	4050·27 4959·88 5063·00 5133·93
5398·56	2	Wegen Unvollständigkeit der bisher ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5397·59	1	7^3	5130·68
5394·15	1	5^3 6^4	4953·86 5057·08

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5391·67	1	2^3	4043·55
		5^3	4951·97
		6^5	5054·87
		8^4	5175·51
5390·51	1	2^3	4042·85
		5^3	4950·30
5387·53	4	2^2	4040·89
		7^4	5121·92
5386·05	2	6^3	5049·42
		7^3	5119·82
		8^6	5170·08
5372·59	2	2^5	4029·76
		7^4	5107·08
5365·00	2·3	2^3	4023·71
		6^4	5029·83
5355·78	1	2^2	4016·72
		8^5	5141·51
5343·17	1	2^2	4007·45
		6^3	5008·85
		7^1	5079·35
5335·87	2·3	2^2	4001·77
		4^5	4743·00
		6^2	5002·49
		8^1	5121·92
5331·04	1	2^4	3997·97
		8^3	5118·18
		(8^4?)	
5321·36	1	2^2	3990·86
5319·60	1	2^3	3989·69
		5^2	4885·43
		7^4	5057·08
		8^4	5107·08
5317·28	2	2^3	3988·05
		7^5	5054·87

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5313·18	1	4^5	4722·96
5308·38	2	2^3	3981·56
		5^2	4874·82
		6^4	4976·61
		8^3	5096·15
5302·64	4	5^3	4869·84
5290·78	3	4^5	4702·58
		5^3	4858·87
		6^3	4959·88
		7^4	5029·83
		8^4	5079·35
5283·64	2·3	2^4	3962·93
5277·78	1	Wegen Unvollständigkeit der bisher ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5272·00	3	3^4	4428·61
		6^3	4942·28
5265·78	3	3^5	4423·02
		5^2	4835·66
		7^4	5005·43
		8^5	5054·87
5263·65	3	2^2	3947·52
5260·94	2	6^2	4932·04
5256·23	2	7^3	4996·87
5237·36	2	2^2	3927·89
5230·30	1	4^4	4649·02
5228·05	2	4^3	4647·28
		6^4	4901·58
		8^4	5018·77
5225·43	2	6^3	4899·12
5221·66	2	5^3	4795·70

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5219·73	1	Wegen Unvollständigkeit der ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5213·67	2	6^3 8^4	4887·71 5005·43
5204·39	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5201·93	1	2^4	3901·23
5198·93	2	2^3 4^2 7^3	3899·40 4621·09 4942·28
5195·90	3·4	4^4 8^3	4618·82 4987·76
5190 09	1	2^4 4^2 8^3	3892·42 4613·23 4982·16
5187·55	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5180·14	2	4^4	4604·43
5174·26	2	2^3	3880·74
5170·88	1	2^2 8^3	3878·13 4963·64

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5168·09	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5164·59	1	4^3 5^5	4590·63 4743·00
5156·25	1	7^4 8^3	4901·58 4950·30
5153·86	2	7^3	4899·12
5146·48	2·3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5142·84	2·3	2^3 4^4 5^5 6^3	3856·74 4571·65 4722·96 4821·33
5136·65	1	2^3	3852·54
5133·66	1	4^8	4563·00
5131·54	1	2^3 5^3	3848·84 4712·75
5127·29	1	2^3	3845·03
5122·56	1·2	3^4 7^3	4303·33 4869·84
5120·61	1	2^4 4^7 5^5	3840·21 4551·95 4702·58
5113·29	3	2^2	3835·25
5108·45	1·2	2^3	3831·55
5106·46	1·2	4^3	4538·99
5102·78	2·3	4^3	4535·63

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
5099·06	1	2^3	3824·57
5095·58	1	2^3	3821·84
5094·20	1	2^2	3820·89
5089·54	1	2^2	3816·91
5084·56	3·4	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5081·00	3	2^3	3810·84
5079·83	3	4^2	4515·36
5074·90	2	2^2	3806·30
5071·82	1·2	4^3	4508·29
		7^3	4821·33
5069·53	1·2	6^3	4753·03
5067·46	3·4	3^4	4256·57
		4^3	4504·75
		7^4	4817·08
5063·32	3·4	2^2	3797·31
		5^4	4650·38
5061·22	2	8^3	4858·87
5054·22	4·5	3^6	4245·45
		4^3	4492·50
5048·73	2	3^1	4240·70
		5^3	4636·51
5047·11	2	3^6	4239·79
		4^3	4486·53
5040·91	3	2^2	3780·67
		4^3	4481·00
		6^3	4725·69
5038·94	3	5^3	4627·33
5029·60	3	5^4	4618·82
5019·80	1	2^2	3765·05
		3^2	4216·53
		4^2	4461·95
5015·87	3	2^4	3761·69
		3^3	4213·45
		6^5	4702·58
5014·13	4	3^4	4211·65
		4^2	4457·07
		5^4	4604·43
5012·21	4·5	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
5010·76	1·2	3^2	4209·00
5007·54	3	3^3	4205·94
		4^3	4451·47
5002·70	3·4	3^2	4202·06
4997·26	2	3^2	4197·84
4995·80	2	8^3	4795·70
4989·53	1·2	2^3	3742·01
		3^3	4191·48
		7^5	4743·00
4988·64	1	3^2	4190·42
4982·54	1	2^1	3737·10
		3^3	4185·55
		4^1	4428·61
4979·62	3	6^2	4668·18
4978·16	1	3^3	4181·60
		4^3	4425·14
		5^4	4571·65
4977·24	1	2^4	3732·75
4975·60	1	2^1	3731·48
		3^4	4179·26
		4^5	4423·02
4972·51	4	4^3	4420·02
4968·44	2·3	4^3	4416·08
		5^3	4563·00
		7^5	4722·96

Wellen-länge λ	Intensität *i*	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4966·13	3	3^4	4171·84
4960·42	1	3^4 6^4	4166·68 4650·38
4956·02	3	2^8 3^5 5^7	3717·01 4163·32 4551·95
4954·92	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4952·03	1	3^3 4^4	4159·78 4401·77
4944·21	1	4^3	4394·58
4941·67	1	4^3	4392·57
4938·82	2	2^3 5^3 6^2	3704·09 4535·63 4630·16
4935·80	1	2^2 3^5 6^3	3701·85 4146·39 4627·33
4933·54	5	2^2 3^3 4^3 6^3	3700·30 4144·29 4385·47 4625·40
4931·50	2	2^2	3698·80
4927·95	5	2^3	3696·25
4924·84	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	

Wellen-länge λ	Intensität *i*	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4923·58	1	4^2	4376·55
4918·42	2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4908·16	2	(dto.)	
4905·50	2	4^3 5^3	4360·82 4504·75
4901·00	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4900·24	1	(dto.)	
4895·65	2	(dto.)	
4890·46	2	7^4	4649·02
4887·68	1	4^2	4344·80
4885 45	1·2	4^2 5^3	4342·76 4486·53
4883·14	1·2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4877·16	1	7^3	4636·51
4875·23	3	3^2 (3^3?) 4^3	4094·97 4333·43
4872·40	3	7^3	4631·87
4868·78	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4866·34	1	2^2	3649·57
4860·60	H_β	2^3 Hauptreihe	3645·53
4855·77	2	2^2 6^7	3641·75 4551·95
4848·57	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4842·67	1·2	4^3 8^4	4304·57 4649·02
4841·45	1·2	2^2 4^1 6^3	3630·96 4303 33 4538·99
4837·31	2·3	2^2 4^5	3628·15 4299·80
4822·20	2	2^2 3^4 5^4	3616·84 4050·27 4428·61
4812·93	2	3^3 5^3	4042·85 4420·02
4796·81	3	3^5	4029·76
4796·08	2	3^3 8^4	4028·65 4604·43
4792·97	2	5^4	4401·77
4789·93	1·2	3^3	4023·71
4788·41	1·2	4^4 7^7	4256·57 4551·95
4785·00	1·2	3^2 5^3	4019·60 4394·58
4783·74	1·2	3^3 4^4	4018·19 4252·39
4781·68	1	3^2 8^3	4016·72 4590·63
4779·77	2	6^3	4481·00
4776·36	2	4^6	4245·45
4772·92	1	3^2 4^5	4009·00 4242·68
4769·56	1	4^6	4239·79
4762·53	2·3	3^3 8^4	4000·71 4571·65
4742·53	1·2	7^3	4508·29
4741·86	1·2	2^2 8^7	3556·17 4551·95
4740·31	1	2^2 3^3 4^3	3555·11 3981·56 4213·45
4722·33	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4720·43	1	6^3	4425·14
4718·33	4	3^4 4^4 5^3 6^5	3962·93 4194·00 4333·43 4423·02
4713·14	2	2^2 4^2	3535·01 4189·25
4710·33	1	2^3 6^3	3532·62 4416·08
4708·72	2·3	4^3	4185·55
4701·63 doppelt	1	4^4	4179·26
4691·22	1·2	4^2	4170·10
4689·39	2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4685·97	1·2	4^4 5^4	4165·48 4303·33
4685·47	1·2	6^3	4392·57
4683·67	1	4^5	4163·32
4683·00	3	7^3	4451·47
4681·66	2	5^5	4299·80
4679·60	2	4^3 8^3	4159·78 4492·50
4678·30	1·2	4^2 6^3	4158·46 4385·47
4674·58	2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4674·02	2		
4672·51	1		
4670·76	2		
4667·00	1	2^3	3500·28
4664·90	2	2^3 4^5	3498·40 4146·39
4662·25	2·3	4^3	4144·29
4660·74	2	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4659·58	1·2		
4652·26	2·3	7^5	4423·02
4644·40	1	2^2 3^4 4^3	3483·21 3901·23 4128·54
4633·60	1	3^4	3892·42
4633·10	4·5	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Compo-nenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4630·68	4	5^4 7^4	4252·39 4401·77
4626·86	3·4	3^3	3886·50
4624·34	2·3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4619·94	1	2^2 3^3 5^5	3465·05 3880·74 4242·68
4617·54	3	3^2 5^4	3878·66 4240·70
4616·79	3	2^2 3^3 5^6	3462·43 3878·13 4239·79
4606·64	1·2	4^2 (4^3?)	4094·97
4582·03	3	3^3 5^3	3848·84 4207·98
4580·83	1	5^3	4206·68
4579·44	4	2^2 4^2 5^3	3434·56 4070·75 4205·94
4577·12	2	3^3 5^3	3845·03 4203·59
4574·80	2·3	2^3 5^3	3431·03 4201·22
4571·74 neblig	4	3^4 5^3	3840·21 4198·68
4567·21	4	3^2 5^4	3836·29 4194·00
4564·38	1	2^2 4^2 5^3	3423·09 4057·08 4191·48

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4562·86	2	4^3 5^2	4056·10 4190·42
4561·41	2	2^3 3^3 4^3 5^2	3421·45 3831·55 4054·57 4189·25
4557·85 neblig	2	2^3 5^3	3418·21 4185·55
4556·47 neblig	2	2^2 4^4	3417·21 4050·27
4553·33	3	3^3 5^3	3824·57 4181·60
4550·23	2	2^3 3^3 5^4	3412·89 3821·84 4179·26
4548·97	1	2^2 3^2 4^3 5^2	3411·61 3820·89 4043·55 4177·61
4547·09	1	2^2	3410·38
4542·87	1·2	5^4 8^8	4171·84 4360·82
4538·39	1·2	2^2	3403·73
4537·05	1·2	3^3 5^4	3810·84 4166·68
4533·72	3	2^2 4^5 5^5	3400·42 4029·76 4163·32
4532·06	1·2	2^2 4^3	3399·08 4028·65
4528·07	2	2^2 5^2 6^6 7^3	3395·81 4158·46 4245·45 4304·57
4523·02	2	6^4 7^5	4240·70 4299·80

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4522·27	1	4^2 6^6	4019·60 4239·79
4520·40	1	3^2 4^3 6^2	3797·31 4018·19 4238·01
4514·83	1	2^2 4^2 5^5	3386·17 4013·16 4146·39
Eine Reihe von feinen Linien, deren Wellenlängen nicht gemessen wurden.		Eventuelle Componenten und zugehörige Balmer'sche Reihen derzeit nicht bestimmbar, also unbekannt.	
4509 85	1	4^2	4009·00
4504·88	1	6^3	4223·14
4501·03	1	3^2 4^3 6^2	3780·67 4000·71 4219·53
* 4497·53 neblig beob. 1883	4	4^4 6^3	3997·97 4216·53
4497·35 beob. 1884	3		
Mit dieser Linie beginnt das 1884 von Dr. B. **Hasselberg** gegebene Zusatzspectrum, von welchem auch noch 1883 zwanzig Linien längs der Strecke von λ 4497·5 bis 4412·0 gemessen wurden.			
4495·91	1	4^3 5^3	3996·54 4128·54
4494·32	1	4^2 6^3	3994·92 4213·45

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4492·63	1·2	3^2	3773·89
4492·84 beob. 1883	1	6^4	4211·65
4489·55	3	3^2	3771·27
4489·75 beob. 1883	3	4^2 6^2	3990·86 4209·00
4488·39	1	4^3 6^3	3989·69 4207·98
4486·91	2·3	4^3 6^3	3988·05 4206·68
4485·07	2·3	2^2	3364·05
4485·20 beob. 1883	2		
*Mittel: 4485·13			
4481·05	1	6^3	4201·22
4479·24	1	2^2 3^3 4^3 8^5	3359·50 3762·63 3981·56 4299·80
4477·85	1	2^2 3^4 6^2 7^4	3358·20 3761·69 4197·84 4256 57
4476·15	1·2	2^2	3357·06
4476·64 beob. 1883	1		
*Mittel: 4476·39			
4474·95	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^ν	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4473·31	2	6^4	4194·00
4473·72 beob. 1883	3	7^4	4252·39
4470·88	1	6^3	4191·48
4466·23	2	7^6	4245·45
4466·64 beob. 1883	2·3		
4463·10	1	7^5	4242·68
4460·28	3	6^3 7^6	4181·60 4239·79
4460·62 beob. 1883	3		
4458·15	1	4^4 6^4 7^2	3962·93 4179·26 4238·01
4458·47 beob. 1883	1		
*Mittel: 4458·31			
4456·10	2	6^2	4177·61
4456·36 beob. 1883	2		
4454·87	1·2	3^3	3742·01
4455 28 beob. 1883	1		
4453 66	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4452·24	1	2^2	3339·32
4452·60 beob. 1883	1		
4450·11	1	6^4	4171·84
4450·32 beob. 1883	1		
4449·13	1·2	2^2 3^4	3336·87 3737·10
4449·18 beob. 1883	1		

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4446·95 4447·24 beob. 1883	3 3	2^2	3335·45
4444·61 4444·72 beob. 1883	2 3	6^4	4166·68
4443·54 4443·63 beob. 1883 *Mittel: 4443·58	1 1	3^4 6^1	3732·75 4165·48
4442·23	<1*	2^2 3^4 7^3	3331·77 3731·48 4223·14
4440·72	<1*	4^2 6^5	3947·52 4163·32
4425·21	1	2^2 3^3 7^3	3319·14 3717·51 4206·68
4422·65	1	6^5	4146·39
4422·05	1	2^2 7^3 8^6	3316·36 4203·59 4245·45
4419·57	1	2^2 7^3 8^5	3314·72 4201·22 4242·68
4418·74	1	4^2	3927·89
4416·70 4417·04 beob. 1883 *Mittel: 4416·87	2·3 2	2^2 5^3 7^3 8^6	3312·55 4056·10 4198·68 4239·79
4411·67 4412·00 beob. 1883	3·4 ·	2^2 7^4	3308·67 4194·00

Wellen-länge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4409·86	1·2	3^3 5^4	3704·09 4050·27
4400·22	2	2^2 3^3	3300·40 3696·25
4390·34	2	2^2	3292·90
4388·53	1·2	2^2 4^4 5^5 7^4	3291·30 3901·23 4029·76 4171·84
4386·86	1	3^2 4^3 5^3 7^2 8^1	3684·87 3899·40 4028·65 4170·10 4211·65
4378·77	2	2^2 4^4 8^3	3284·07 3892·42 4203·59
(Sollte die Linie bei 4347·10 | 5 (Hasselberg), welche nach H. W. Vogel dem Quecksilber angehört, eine Wasserstofflinie verdecken, so würde für diese			
4347·10	.	2^2	3260·37
sein.)			
4340·06	10	2^2 3^3 8^4	3255·11 3645·53 Hauptreihe 4166·68
4338·78	3	4^3 8^4	3856·74 4165·48
4242·73	2	4^2	3771·27
4235·92	2	4^2	3765·05
4233·26	2	3^2 4^3	3556·17 3762·63
4232·88	2	2^2 7^3	3174·90 4023·71

* <1 bedeutet, dass die Intensität *i* kleiner als 1 ist.

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4232·12	1	3^2	3555·11
		4^4	3761·69
		5^3	3886·50
4226·83	1	6^4	3962·93
		7^3	4018·19
4223·89	1	2^2	3167·92
4223·36	2	5^2	3878·66
		8^3	4054·57
4221·96	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4221·62	3	2^2	3166·26
		7^2	4013.16
4211·83	4	8^3	4043·55
4211·27	1	8^3	4042·85
4209 51	2·3	2^2	3157·20
		4^3	3742·01
		7^2	4001·77
		8^2	4040·89
4208·53	2	2^2	3156·43
		3^2	3535·01
		7^3	4000·71
4205·46	1·2	3^3	3532·62
		7^4	3997·97
4204·39	6	2^2	3153·13
		4^4	3737·10
		7^3	3996·54
4199·19	3·4	4^4	3732·75
		5^3	3856·74
4197·68	2	2^2	3148·12
		4^4	3731·48
		8^5	4029·76
4194·98	3·4	5^3	3852·54
		7^3	3988·05

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4181·52	3	2^2	3136·17
		4^3	3717·01
		5^4	3840·21
4179·49	3	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4178·98	2	2^2	3134·21
4177·11	2·3	5^2	3836·29
4176·47	6	5^2	3835·25
4174·51	3	8^2	4007·45
4170·66	4	2^2	3128·15
4166·87	1	2^2	3125·30
		3^3	3500·28
		4^3	3704·09
4164·59	1·2	2^2	3123·63
		3^3	3498·40
		4^2	3701·85
		5^3	3824·57
		8^4	3997·97
4163·00	1·2	4^2	3700·30
		8^3	3996·54
4161·35	2·3	4^2	3698·80
		5^3	3821·84
		6^4	3901·23
		8^2	3994·92
4158·68	2	4^3	3696·25
4155·92	3	2^2	3117·02
		5^2	3816·91
		8^3	3989·69
4145·38	1	4^2	3684·87
		6^3	3886·50
4144·77	1	2^2	3108·64
		5^2	3806·30

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4109·43	1	5^2 6^3	3773·89 3852·54
4108·66	1	2^2	3081·49
4107·34	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4107·07	1		
4105·55	1	2^2 4^2 6^3	3079·01 3649·57 3848·84
4101·18	8	2^2 3^2 4^3 6^3	3075·83 3444·93 3645·53 Hauptreihe 3845·03
4096·88	1·2	4^2 5^3	3641·75 3762·63
4095·94	1	5^4 6^4	3761·69 3840·21
4095·43	1	2^2	3071·63
4094·89	1	7^4	3892·42
4087·19	2·3	2^2 6^3	3065·26 3831·55
4084·68	1·2	2^2 3^3 4^2	3063·51 3431·03 3630·96
4082·38	1	7^3	3880·74
4081·85	1·2	4^2	3628·15
4080·95	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	

Anmerkung. Die von Hasselberg gegebene Linie λ 4077·32 (Intens. 5) ist nach J. S. Ames: »On some gaseous spectra« Phil. Magaz., July 1890, p. 56, eine Quecksilberlinie. Die mit ihr verwechselte Wasserstofflinie ist nach ihm 4078·31 Angstr. Scala, oder 4079·00 Rowland's Scala. Die von Ames gemessenen Linien sollen später besprochen werden.

Wellenlänge λ	Intensität i	Symbole der Componenten n^{ν}	Zugehörige Balmer'sche Reihe $h =$
4073·58	1	3^3	3421·45
4072·41	1	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4070·72	1·2	3^2	3419·41
4069·17	4	2^2 3^3 4^2 5^4	3051·79 3418·21 3616·84 3737·10
4066·40	3·4	Wegen Unvollständigkeit der bis jetzt ermittelten Balmer'schen Reihen derzeit nicht nachweisbar.	
4064·69	1	3^2 5^4 6^3	3414·31 3732·75 3810·84
4063·17	2	3^3 5^4	3412·89 3731·48
4062·07	3	8^3	3899·40

8. Hasselberg hat nach der vorstehenden Tabelle unter anderen auch die mittleren Wellenlängen von vier Linien gemessen, welche er bei der ihm zur Verfügung stehenden Dispersion noch als Doppellinien erkennen konnte. Die betreffenden mittleren Wellenlängen sind nach ihm:

$$\lambda = 6083 \cdot 85,\ 6066 \cdot 82,\ 6011 \cdot 02 \text{ und } 4701 \cdot 63.$$

Da die Wellenlängen der Einzellinien dieser Paare nicht bekannt sind, so konnten nur ihre mittleren Wellenlängen auf ihre eventuelle Zugehörigkeit zu Balmer'schen Reihen geprüft werden. Es wurde hierbei gefunden, dass 6083·85 als Glied λ_2 (vom Range 2) zu der dreigliedrigen Reihe $h = 4563 \cdot 00$, als Glied λ_3 (vom Range 3) zu der zweigliedrigen Reihe $h = 5110 \cdot 58$ und als Glied λ_7 (vom Range 7) zu der dreigliedrigen Reihe $h = 5783 \cdot 38$ gehört etc. (siehe die obige Tabelle). Würden die beiden Einzellinien eines der angeführten Paare, z. B. jenes bei $\lambda = 6083 \cdot 85$, beide als Linien gleichen Ranges zu zwei benachbarten Balmer'schen Reihen gehören, so müssten die entsprechenden (gleichstelligen) Glieder dieser letzteren, soferne sie in das beobachtete Spectrum hineinfallen, ebenfalls Doppellinien bilden, deren Elemente desto mehr (beziehlich desto weniger) von einander abstehen, je kleiner (beziehlich je grösser) ihr Stellenzeiger in der Reihe ist und ihre mittleren Wellenlängen müssten mit der betrachteten mittleren Wellenlänge λ (z. B. $\lambda = 6083 \cdot 85$) zu einer und derselben Balmer'schen Reihe gehören.

Da nun keine der Balmer'schen Reihen, zu welchen eine der vier angeführten mittleren Wellenlängen, z. B. $\lambda = 6083 \cdot 85$ etc., gehört — nach Tabelle I — ausser der eben betrachteten weitere Doppellinien enthält, so ist die obige Annahme nicht zulässig, d. h. die Einzellinien der genannten Paare können nicht Glieder gleichen Ranges in zwei einander sehr nahen Balmer'schen Reihen sein, müssen also als Glieder verschiedenen Ranges zu verschiedenen Reihen gehören. Es ist aber derzeit nicht möglich anzugeben, welche der beiden Einzellinien eines solchen Paares zu einer der in der obigen Tabelle bei der mittleren Wellenlänge des letzteren angeführten Balmer'schen Reihen gehört.

Die Untersuchung weist auch hier auf die Nothwendigkeit weiterer genauerer und noch mehr detaillirter Messungen hin, welche es allein ermöglichen können, die vorliegenden Forschungen zu vervollständigen und zum Abschluss zu bringen.

Um die Weiterführung der von mir bis jetzt gewonnenen Resultate, welche in der vorstehenden Tabelle, sowie in den Tabellen I und II niedergelegt sind und die Anwendung derselben auf die Ergebnisse künftiger Messungen zu erleichtern, gebe ich am Schlusse dieser Abhandlung ein paar kleiner »Hilfstafeln«. Die Hilfstabellen 1 und 1 *a)* geben die Werthe von $\log\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]$ und $\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]$, sowie jene von $\log\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1} = \log\left\{\frac{(n+2)^2}{n(n+4)}\right\}$ und $\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1} = \frac{(n+2)^2}{n(n+4)}$ für $n = 1, 2, 3 \ldots 16$ nebst einer Übersicht einiger besonders einfachen Verhältnisse verschiedener Glieder einer und derselben Balmer'schen Reihe. Die folgende Hilfstabelle 2 gestattet die rasche Auffindung der Correcturen $\Delta\lambda_n$ welche an den einzelnen Gliedern λ_n ($n = 1, 2, 3, 4 \ldots 8, 9, 10 \ldots 16$)' einer Balmer'schen Reihe anzubringen sind, wenn der zu ihr gehörige Werth von h um den Betrag Δh fehlerhaft ist. Sie ist nach der Formel:

$$\Delta\lambda_n = \left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1}.\Delta h$$

entworfen und liefert für die Zehntel und Hundertel von Δh die zugehörigen Correcturen: $\Delta\lambda_n$ ($n = 1, 2 \ldots 8$ und $n = 9, 10, 11, 12 \ldots 16$) von λ_n.

Das nachstehende Beispiel mag ihren Gebrauch erläutern.

Herr J. S. Ames gibt in seiner Abhandlung »On some Gaseous Spectra«, Phil. Magaz., 1890, p. 52, eine Anzahl von ihm gemessener Linien des zusammengesetzten Wasserstoffspectrums von ⊙C: 6563·042 bis 3633·5 Rowl. Scala (zusammen 76). Greifen wir aus ihnen die Linie $\lambda = 5055 \cdot 2$ Rowl. Scala heraus, welche der Hasselberg'schen Linie $\lambda = 5054 \cdot 22$ Angstr. Scala entspricht. Die obige Übersichtstabelle der bis jetzt von mir ermittelten Componenten der Wasserstoffstrahlen

des Hasselberg'schen Spectrums zeigt, dass diese Linie, deren Intensität nach Hasselberg 4·5 ist, zwei einander deckende Componenten 3^6, 4^3 besitzt, von welchen erstere das dritte Glied λ_3 einer Balmer'schen Reihe $h = 4245 \cdot 45$ Angstr. Scala $= 4246 \cdot 15$ Müller und Kempf's Scala bildet, welche sechs unter den ersten acht Gliedern innerhalb des Hasselberg'schen Spectrums besitzt, und zwar nach Tabelle I: $\lambda_2 = 5660 \cdot 80$ (2·3), $\lambda_3 = 5054 \cdot 22$ (4·5), $\lambda_4 = 4776 \cdot 36$ (2), $\lambda_6 = 4528 \cdot 07$ (2), $\lambda_7 = 4466 \cdot 23$ (2), $\lambda_8 = 4422 \cdot 05$ (1). Die dem Mittelwerthe $h = 4245 \cdot 45$ entsprechenden acht ersten Glieder dieser Balmer'schen Reihe (d. h. deren ausgeglichene Wellenlängen) sind nach Tabelle II (A. = Angström's Scala, M. K. = Müller und Kempf's Scala).

$\lambda_1 = 7641 \cdot 8$ A. $= 7643 \cdot 1$ M. K.
$\lambda_2 = 5660 \cdot 6$ A. $= 5661 \cdot 5$ M. K.
$^*\lambda_3 = 5054 \cdot 11$ A. $= 5054 \cdot 95$ M. K.
$\lambda_4 = 4776 \cdot 13$ A. $= 4776 \cdot 92$ M. K.
$\lambda_5 = 4622 \cdot 8$ A. $= 4623 \cdot 57$ M. K.
$\lambda_6 = 4528 \cdot 48$ A. $= 4529 \cdot 23$ M. K.
$\lambda_7 = 4465 \cdot 99$ A. $= 4466 \cdot 73$ M. K.
$\lambda_8 = 4422 \cdot 34$ A. $= 4423 \cdot 08$ M. K.

Da der von Ames mit den neuesten Hilfsmitteln nach Rowland's Methode gemessene Werth von λ_3: 5055·2 Rowl. Scala den ausgeglichenen aus dem Hasselberg'schen Spectrum abgeleiteten und der Müller und Kempf'schen Scala angeschlossenen Werth von $\lambda_3 = 5054 \cdot 95$ M. K. um $\Delta\lambda_3 = +0 \cdot 25$ übertrifft und dieser Correctur nach der Formel

$$\Delta h = \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right] . \Delta\lambda_n$$

die Correctur $\Delta h = \left(1 - \frac{4}{5^2}\right) \Delta\lambda_3 = 0 \cdot 84 . 0 \cdot 25 = 0 \cdot 21$ entspricht, so ist der corrigirte Werth von $h = 4246 \cdot 15$ M. K., $h = 4246 \cdot 15 + 0 \cdot 21 = 4246 \cdot 36$ Rowland's Scala, und die corrigirten Werthe der oben in der M. K.-Scala angegebenen ausgeglichenen Wellenlängen der ersten acht Glieder der betreffenden Balmer'schen Reihe sind, wegen

$$\left.\begin{matrix} \Delta\lambda_1 = 0\cdot38 & \Delta\lambda_5 = 0\cdot23 \\ \Delta\lambda_2 = 0\cdot28 & \Delta\lambda_6 = 0\cdot22 \\ \Delta\lambda_3 = 0\cdot25 & \Delta\lambda_7 = 0\cdot22 \\ \Delta\lambda_4 = 0\cdot24 & \Delta\lambda_8 = 0\cdot22 \end{matrix}\right\} \text{siehe Hilfstabelle 2 für } \Delta h = 0\cdot21$$

(mit der Genauigkeit der Ames'schen Messungen):

$\lambda_1 = 7643\cdot45$ Rowland's Scala
$\lambda_2 = 5661\cdot8$ » »
$^*\lambda_3 = 5055\cdot2$ » »
$\lambda_4 = 4777\cdot16$ » »
$\lambda_5 = 4623\cdot8$ » »
$\lambda_6 = 4529\cdot45$ » »
$\lambda_7 = 4466\cdot95$ » »
$\lambda_8 = 4423\cdot3$ » »

Von diesen Wasserstofflinien gibt Ames nur die dritte, Hasselberg die zweite, dritte, vierte, sechste, siebente und achte. Die erste 7643·4 R. S. und die fünfte 4623·8 R. S. sind derzeit noch unbekannt.

9. Der wirkliche experimentelle Nachweis der noch unbekannten Strahlen des Wasserstoffspectrums hängt von der Erfüllung mannigfacher Bedingungen ab, welche für verschiedene Theile des Spectrums verschieden sind. Der infrarothe Theil des Spectrums erfordert eine andere Anordnung der Versuche als der sichtbare Theil, der ultraviolette Theil wieder eine andere als jene. Man muss daher das Spectrum in mehrere Gebiete theilen, für welche erfahrungsgemäss verschiedene besonders empfindlich gemachte photographische Platten und entsprechende für den betreffenden Strahlencomplex durchlässige Prismen und Linsen (für die brechbarsten Strahlen z. B. aus Quarz oder noch besser aus Fluorit) benützt werden müssen. Bezüglich der Photographie der brechbarsten Strahlen erlaube ich mir, besonders auf die bereits veröffentlichten, sowie auch auf die noch zu erwartenden wichtigen Arbeiten des Herrn Ingenieurs V. Schumann in Leipzig aufmerksam zu machen. Auch das Material der verwendeten Gitter und seine absorbirende Wirkung auf das zu untersuchende Strahlengebiet ist wohl zu beachten.

Es ist ferner von grosser Wichtigkeit, die aus dem Wasserstoffe austretenden Strahlen direct auf die sensibilisirte photographische Platte innerhalb des das Gas enthaltenden Rohres wirken zu lassen, um zu verhindern, dass sie, bevor sie noch auf die Platte wirken können, das Material des Gefässes und eine mehr oder weniger dicke Luftschichte passiren.

Dieser ausserordentlich fruchtbare Gedanke wurde meines Wissens zuerst von Herrn V. Schumann gefasst und mit grossem Erfolge verwirklicht. Es gelang ihm auf diese Weise zahlreiche höchst brechbare Strahlen, welche sonst durch die Luft und das Materiale des röhrenförmigen Gasgefässes absorbirt worden wären, auf der photographischen Platte sichtbar zu machen.

Dieses Verfahren ist natürlich nur auf solche Gase anwendbar, welche, wie der Wasserstoff, mit der photographischen Platte in unmittelbare Berührung treten können, ohne sich mit ihren stofflichen Bestandtheilen chemisch zu verbinden und ihre Brauchbarkeit zur Aufnahme und Fixirung des zu untersuchenden Strahlencomplexes in merklicher Weise zu beeinträchtigen.

Aber wenn auch alle diese Punkte für ein Strahlengebiet, auf welches sich eine Versuchsreihe beschränkt, thunlichst berücksichtigt werden, ist man doch noch nicht sicher, alle Linien, welche dem Wasserstoffe H—H in diesem Theile des Spectrums eigenthümlich sind, auch wirklich in der erforderlichen Intensität zu erhalten, um sie auf der photographischen Platte sichtbar zu machen, selbst wenn die letztere für die betreffenden Strahlen sehr empfindlich ist. Um dies einzusehen, müssen wir berücksichtigen, dass es auch noch (abgesehen von allen anderen, oben bereits angeführten Bedingungen)

einerseits *a)* auf die Art und die Stärke der Belichtung, auf den Rhythmus und die Intensität der elektrischen Erschütterungen ankommt, damit diese die den Atomtheilchen des Wasserstoffes (infolge ihres gesetzmässigen Zusammenhanges) eigenthümlichen Schwingungen in der wirksamsten Weise zu erregen oder vielmehr zu verstärken im Stande wären —

anderseits *b)* auf die Menge der Atome selbst, welche, auf gleiche Art erregt, ihre Schwingungen dem Äther einprägen und durch diesen auf die photographische Platte übertragen.

Denn es leuchtet ein, dass eine bestimmte, einem Atomtheilchen eigenthümliche Schwingung nicht durch beliebige, wenn auch periodisch wiederkehrende Erschütterungen des Atoms in gleicher Weise verstärkt werden kann, sondern dass periodische Erschütterungen, deren Perioden in einem einfacheren oder näheren rhythmischen Verhältnisse zu der betreffenden Schwingungsperiode des Atomtheilchens stehen, z. B. wie 1 : 2, 2 : 3 etc.), die Intensität der letzteren wirksamer verstärken werden als solche, deren Perioden zu jener des Atomtheilchens in entfernteren — oder in gar keinen rhythmischen Beziehungen stehen.

Es ist hiernach von grosser Wichtigkeit, den Wasserstoff in einer Reihe von Versuchen verschiedenen Complexen von Lichtstrahlen und insbesondere von periodischen elektrischen Erschütterungen zu unterwerfen, da man im Vorhinein nicht wissen kann, welche Bestrahlung oder welche periodische elektrische Erregung eine noch unbekannte Schwingung einer oder mehrerer Theilchen des Atoms am besten zu verstärken vermag.

Wenn es sich darum handelt, das Spectrum der Hydrogen-Molekel H—H und nicht jenes des einfachen Atomes H zu erhalten, so muss eine hohe Temperatur des Gases und das directe Durchschlagen starker elektrischer Funken vermieden werden, weil dadurch eine Trennung der beiden Atome H der Molekel H—H herbeigeführt werden kann. Bei einer vollständigen Zersetzung sämmtlicher Molekeln H—H würde man nur das aus der Balmer'schen Hauptreihe bestehende Spectrum des einfachen Atomes H erhalten. Doch werden demselben in Wirklichkeit fast immer mehr weniger deutliche Spuren von Strahlen der Molekel H—H beigemischt sein, da bei den zahlreichen und verschiedenartigen Zusammenstössen der Atome stellenweise (wenn auch nur vorübergehende) Wiedervereinigungen der letzteren zu Molekeln kaum ausbleiben dürften. Starke, durch das Gas selbst hindurchschlagende elektrische Entladungen müssen überdies schon desshalb vermieden

werden, weil dieselben die Beimischung von Strahlen ermöglichen, welche nicht den Wasserstoffmolekeln angehören, sondern von anderen bei den betreffenden Versuchen mit dem Wasserstoffe in Berührung stehenden, der elektrischen Entladung ebenfalls ausgesetzten Stoffen herrühren.

Eine nicht zu hohe Temperatur, thunlichste Verminderung des Druckes, durch welche die Anzahl der zwischen den Molekeln möglichen besonders heftigen Zusammenstösse, welche stellenweise einen Zerfall von Molekeln herbeiführen könnten, beschränkt wird, Belichtung des Gases durch ausserhalb des Rohres erzeugte elektrische Entladungen, welche ein elektrisches Licht liefern, das wenigstens innerhalb eines bestimmten Wellenlängengebietes für sich ein continuirliches Spectrum, oder doch nahezu ein solches, erzeugt — sind hiernach wichtige Erfordernisse bei derartigen Versuchen.

Um aber möglichst zahlreiche, gleichartig erregte Molekeln auf die photographische Platte wirken lassen zu können, empfiehlt sich die Benützung von langen, entsprechend breiten röhrenförmigen Gefässen zur Aufnahme des Gases, welche zur thunlichsten Vermeidung von Biegungen zweckmässig unterstützt und versteift werden müssen. Dieselben müssen für Längendurchsicht und seitliche Belichtung durch eine oder mehrere Reihen von, parallel zur Längsachse, längs der äusseren Wand des Rohres in rascher Folge erzeugten Funken eingerichtet sein. Sie können zwar ihrer Hauptmasse nach aus Glas hergestellt sein, müssen aber, damit ihr Gasinhalt seitlich auch durch solches elektrisches Licht etc. beleuchtet werden kann, welches von gewöhnlichem Glase absorbirt wird, seitliche Längenstreifen von Stoffen gasdicht eingesetzt enthalten, die für die betreffenden Strahlencomplexe durchlässig sind.

Die letzteren werden daher für Belichtung durch höchst brechbare Strahlen aus Quarz- oder noch besser aus Fluoritplatten, für Belichtung mit sehr wenig brechbaren, infrarothen oder gar blossen Wärmestrahlen aus Steinsalzplatten etc. bestehen müssen. Für die Theorie von grosser Wichtigkeit wären auch Versuche mit Belichtung des Gases durch eine Reihe von Hydroxygengasflammen an Stelle von elektrischen Entladungen.

Die Enden der benützten Gasröhren müssen mit Platten verschlossen sein, welche für die von den erregten Gasmolekeln emittirten, in der Richtung der Längsachse austretenden und zu beobachtenden Strahlen durchlässig sein müssen, wenn man die betreffenden Linien ausserhalb des Rohres auf der photographischen Platte erhalten will. Weit zweckmässiger ist es jedoch, wie oben angegeben, zu verfahren und nach dem Vorgange V. Schumann's die photographische Aufnahme der Linien innerhalb des Gasrohres durch einen photographischen Apparat zu bewirken, welcher von aussen her mittelst gasdicht in das Rohr eingeschalteter Vorrichtungen regulirt werden kann.

Auf diese Weise dürfte es möglich werden, zahlreiche noch unbekannte (bei den bisherigen Versuchsanordnungen auf ihrem Wege absorbirte oder durch Absorption der erregungsfähigen Belichtung schon im Vorhinein gar nicht in der erforderlichen Intensität erzeugte) Strahlen durch entsprechende Linien auf der photographischen Platte sichtbar zu machen und dieselben mit den Ergebnissen meiner Rechnungen zu vergleichen. Wir werden dann im Stande sein, die gemachten Voraussagungen zu controliren, die bis jetzt noch mehr oder weniger zweifelhaft gebliebenen Resultate der Rechnung zu sichten, die verfehlten zu beseitigen und die richtigen als solche auch experimentell zu bestätigen.

---

10. Nach den Resultaten der vorliegenden empirischen Untersuchung zerfällt fast das ganze zweite oder zusammengesetzte Spectrum des Wasserstoffes H—H in eine Reihe von Liniengruppen G_1, G_2, G_3, $G_4 \ldots G_n \ldots$ derart, dass jeder Linie einer Gruppe je eine Linie in jeder anderen Gruppe entspricht. Bei einer bestimmten Anordnung dieser Gruppen, in welcher wir ihnen die Nummern 1, 2, 3, 4 ... n geben wollen, verhalten sich die Schwingungszahlen, oder was auf dasselbe hinauskommt, die reciproken Wellenlängen:

$$\frac{1}{\lambda_1}, \frac{1}{\lambda_2}, \frac{1}{\lambda_3}, \frac{1}{\lambda_4} \cdots \frac{1}{\lambda_n} \cdots$$

der homologen Linien der aufeinanderfolgenden Gruppen:

$$G_1, G_2, G_3, G_4 \ldots G_n \ldots$$

beziehlich, wie die Zahlen:

$$1-\frac{4}{3^2}:1-\frac{4}{4^2}:1-\frac{4}{5^2}:1-\frac{4}{6^2}:\ldots:1-\frac{4}{(n+2)^2}:\ldots,$$

so dass der n^{ten} Gruppe G_n die Zahl $1-\frac{4}{(n+2)^2}$ entspricht, welche ich desshalb die zu der Gruppe G_n gehörige Balmer'sche Proportionalzahl nennen will.

Die Gruppe G_1 erscheint hierbei als eine wahre Grenzgruppe, da es nach dem obigen Gesetze keine unmittelbar vorangehenden Gruppen $G_0, G_{-1}, G_{-2}, G_{-3}, G_{-4}$ für $n = 0, -1, -2, -3, -4$ geben kann, weil die Balmer'sche Proportionalzahl (beziehungsweise) $1-\frac{4}{(n+2)^2} = 0, -3, -\infty, -3, 0$ ist, und weil für $n = -4-n', n' = 1, 2, 3, 4\ldots$

$$1-\frac{4}{(n+2)^2} = 1-\frac{4}{(n'+2)^2} = 1-\frac{4}{3^2},\ 1-\frac{4}{4^2},\ 1-\frac{4}{5^2},\ 1-\frac{4}{6^2}\ldots$$

wird, mithin die früheren Gruppen G_1, G_2, G_3, $G_4\ldots$ wiederkehren. Die Gruppe G_1 soll aus diesem Grunde die »äussere Grenzgruppe der Spectrallinien der Wasserstoffmolekel« genannt werden.

Das obige Gesetz, nach welchem die Liniengruppen G_1, $G_2 \ldots G_n$ aufeinanderfolgen, enthält zwar in sich selbst nichts, was uns hindern könnte, die Reihe der erwähnten Gruppen ideell ohne Ende fortzusetzen, indem wir den Index n die Reihe der natürlichen Zahlen durchlaufen lassen; es gibt jedoch Gründe, welche uns zwingen, in Wirklichkeit nur eine endliche Anzahl von Gruppen G_n als der Wasserstoffmolekel angehörige Liniengruppen anzunehmen. Denn es ist

1. die Zahl der durch die Beobachtungen gegebenen Linien immer endlich und wird es bleiben, auch wenn noch so viele neue Linien gefunden werden sollten. Auch die Zahl der Theilchen, welche alle diese Schwingungen ausführen und auf den Äther übertragen, kann keine unbegrenzte, sondern muss eine bestimmte, endliche sein;

2. das Balmer'sche Proportionalitätsgesetz muss aus später zu erörternden mechanischen Gründen für grössere



Werthe von n allmälig in ein anderes übergehen, indem von einem gewissen Werthe $n = N$ an die, grösseren Werthen $(n > N)$ entsprechenden Liniengruppen mit dem Wachsen von n viel näher aneinanderrücken als es sonst nach dem Balmer'schen Gesetze der Fall wäre, so dass sie schliesslich im äussersten Ultraviolett ein (scheinbar) continuirliches Spectrum liefern würden, wenn sie dort überhaupt in hinreichender Intensität sichtbar gemacht werden könnten. Nach den bisherigen Messungen der Hauptlinien des Wasserstoffes, bei welchen die gefundenen Wellenlängen höchstens bis auf 0·05 Angstr. Einh. fehlerhaft sein können, entsprechen die ersten 14 Linien für $n = 1, 2, 3, 4 \ldots$ bis 14 inclusive dem Balmer'schen Gesetze. Es muss daher die Anzahl N der diesem Gesetze folgenden Liniengruppen bei gleicher Genauigkeit der Wellenlängen mindestens $= 14$, $N \gtreqless 14$ sein.

Ich nenne die N^{te} Liniengruppe G_N, welche noch mit hinreichender Genauigkeit dem Balmer'schen Proportionalitätsgesetze folgt, die »innere Grenzgruppe« der Gruppenreihe $G_1, G_2, G_3, G_4 \ldots G_N$ und fasse alle etwa noch übrig bleibenden Linien des Wasserstoffes zu einer Gruppe »K« zusammen, welche »die innerste Kerngruppe« heissen soll.

»Das Spectrum der Hydrogenmolekel H—H besteht hiernach aus einer endlichen Anzahl von Liniengruppen G_n für $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots 14 \ldots N$ (und zwar mindestens aus 14 solchen), deren homologe Linien den Balmer'schen Zahlen: $1 - \frac{4}{(n+2)}$ für $n = 1, 2, 3, 4, 5 \ldots 14 \ldots N$ proportionale Schwingungszahlen (reciproke Wellenlängen $\frac{1}{\lambda_n}$) besitzen und eventuell aus einer ‚innersten Kerngruppe K' relativ brechbarster Linien.«

Tabelle I.

Die in dieser Tabelle bei den Wellenlängen λ_n ($n = 1, 2, 3, 4$ etc.) links oben angemerkten Ziffern sind die von Dr. Hasselberg gegebenen Intensitäten der betreffenden Linien (die kleinste = 1, die Intensität von H_γ 4340·06 = 10).

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$		h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth $\log[10^6 h-1]$ Mittelwerth	$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$		h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth $\log[10^6 h-1]$ Mittelwerth
(1) **5498·07** 3·739815 3·484543	(4) **4069·17** 3·609506 3·484567	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) hinein.	3051·79 3·484555	327·676 2·515445	(4) **5586·40** 3·743227 3·487955	(8) H_δ **4101·18** 3·612909 3·487970	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum) hinein.	3075·83 3·487962	325·115 2·512038
(1) **5514·82** 3·741492 3·486219	(1·2) **4084·68** 3·611158 3·486219		3063·51 3·486219	326·423 2·513781	(2·3) **5542·26** 3·743687 3·488414	(1) **4105·55** 3·613371 3·488433		3079·10 3·488423	324·770 2·511577
(2·3) **5517·24** 3·741722 3·486449	(2·3) **4087·19** 3·611425 3·486486		3065·26 3·486468	326·363 2·513532	(1) **5546·67** 3·744032 3·488760	(1) **4108·66** 3·613700 3·488761		3081·49 3·488761	324·518 2·511239
(1) **5529·04** 3·742650 3·487377	(1) **4095·43** 3·612299 3·487361		3071·63 3·487369	325·560 2·512631	(3·4) **5595·65** 3·747851 3·492578	(1) **4144·77** 3·617500 3·492562		3108·64 3·492570	321·684 2·507430

H′λ₁ beob. log λ₁ log *h*	H′λ₂ beob. log λ₂ log *h*		*h* Mittelwerth log *h* Mittelwerth	10⁶ *h*−1 Mittelwerth log [10⁶*h*−1] Mittelwerth	H′λ₁ beob. log λ₁ log *h*	H′λ₂ beob. log λ₂ log *h*		*h* Mittelwerth log *h* Mittelwerth	10⁶ *h*−1 Mittelwerth log [10⁶*h*−1] Mittelwerth
(4) **5610·80** 3·749025 3·493752	(3) **4155·92** 3·618667 3·493728	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H′-Spectrum)	3117·02 3·493740	320·819 2·506260	(3) **5702·25** 3·756046 3·500774	(1) **4228·89** 3·625713 3·500774	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H′-Spectrum)	3167·92 3·500774	315·665 2·499226
(1) **5622·89** 3·749960 3·494687	(1·2) **4164·59** 3·619572 3·494633		3123·63 3·494660	320·140 2·505340	(1·2) **5714·17** 3·756953 3·501681	(2) **4232·88** 3·626636 3·501697		3174·90 3·501689	315·000 2·498311
(2·3) **5625·80** 3·750184 3·494912	(1) **4166·87** 3·619810 3·494871		3125·30 3·494891	319·969 2·505109	(1) **5859·82** 3·767847 3·512575	(10) H **4840·06** 3·637496 3·512557		3255·11 3·501566	307·209 2·487434
(1) **5630·97** 3·750583 3·495311	(4) **4170·66** 3·620205 3·495266		3128·15 3·495288	319·677 2·504712	(1) **5911·82** 3·771684 3·516412	(2) **4378·77** 3·641352 3·516413		3284·07 3·516413	304·500 2·483587
(3) **5641·54** 3·751398 3·496125	(2) **4178·98** 3·621070 3·496131		3134·21 3·496128	319·059 2·503872	(4) **5924·17** 3·772627 3·517355	(1·2) **4388**·53 3·642319 3·517380		3291·30 3·517368	303·831 2·482632

(1) **5645·17** 3·751677 3·496404	(3) **4181·52** 3·621334 3·496395	3136·17 3·496400	318·860 2·503600
(2) **5666·87** 3·753305 3·498032	(2) **4197·68** 3·623009 3·498070	3148·12 3·498051	317·650 2·501949
(1) **5675·86** 3·753993 3·498721	(6) **4204·89** 3·623703 3·498764	3153·13 3·498742	317·145 2·501258
(3·4) **5681·64** 3·754474 3·499201	(2) **4208·53** 3·624130 3·499192	3156·43 3·499196	316·813 2·500804
(3·4) **5688·09** 3·754584 3·499312	(2·3) **4209·51** 3·624231 3·499293	3157·20 3·499302	316·736 2·500698
(1·2) **5699·34** 3·755824 3·500552	(3) **4221·62** 3·625479 3·500540	3166·26 3·500546	315·830 2·499454

Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffsspectrum (H'-Spectrum)

(1) **5927·48** 3·772870 3·517597	(2) **4390·84** 3·642498 3·517559	3292·90 3·517578	303·684 2·482421
(1) **5941·15** 3·773871 3·518598	(2) **4400·22** 3·643474 3·518536	3300·40 3·518567	302·993 2·481433
(1) **5955·47** 3·774916 3·519644	(3·4) **4411·67** 3·644603 3·519662	3308·67 3·519654	302·236 2 480346
(3) **5962·62** 3·775437 3·520165	(2·3) **4416·70** 3·645098 3·520159	3312 55 3·520162	301·882 2·479838
(3·4) **5966·57** 3·775725 3·520452	(1) **4419·57** 3·645380 3·520441	3314·72 3·520447	301·685 2·479553
(3) **5969·15** 3·775912 3·520640	(1) **4422·05** 3·645624 3·520685	3316 36 3·520662	301·535 2·479338

Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffsspectrum (H'-Spectrum)

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h		h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log[$10^6 h-1$] Mittelwerth	H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h		h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log[$10^6 h-1$] Mittelwerth
(5) **5974·87** 3·776328 3·521056	(1) **4425·21** 3·645934 3·520995	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3319·14 3·521025	301·283 2·478975	(1·2) **6055·67** 3·782162 3·526890	(2·3) **4485·18**[2] 3·651775 3·526836	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3364·05 3·526863	297·260 2·473137
(1) **5997·88** 3·777962 3·522689	(<1) **4442·28** 3·647601 3·522662		3331·77 3·522676	300·140 2·477324	(4) **6095·20** 3·784988 3·529715	(1) **4514·88** 3·654641 3·529703		**3386·17** 3·529709	295·319 2·470291
(1) **6004·24** 3·778458 3·523186	(3) **4446 95** 3·648062 3·523123		3335·45 3·523154	299·809 2·476846	(1) **6112·04** 3·768186 3·530914	(2) **4528·07** 3·655913 3·530974		3395·81 3·530944	294·480 2·469056
(1) **6006·40** 3·778614 3·523342	(1·2) **4449·18** 3·648275 3·523336		3336·87 3·523339	299·682 2·476661	(1·2) **6118·42** 3·786639 3·531367	(1·2) **4532·06** 3·656296 3·531357		3399·08 3·531362	294·197 2·468638

(1) **6011·02** ‖ 3·778948 3·523676	(1) **4452·24** 3·648579 3·523640	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_4 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3339·32 3·523658	299·462 2·476342	(6) **6120·98** 3·786821 3·531549	(3) **4533·72** 3·656455 3·531516	Die diesen Werthen von λ_1 und λ_2 entsprechenden Werthe von λ_3, λ_1 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder sogenannte zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3400·42 3·531532	294·081 2·468468
(1·2) **6042·80** 3·781202 3·525930	(1·2) **4476·89**[1] 3·650928 3·525989		3357·06 3·525959	297·879 2·474041	(4) **6126·61** n. 3·787220 3·531948	(1·2) **4538·39** 3·656902 3·531963		3403·73 3·531955	293·795 2·468055
(1·2) **6044·44** 3·781356 3·526084	(1) **4477·85** 3·651070 3·526131		3358·20 3·526107	297·778 2·473893	(1) **6138·80** 3·788083 3·532811	(1) **4547 09** 3·657734 3·532795		3410·38 3·532803	293·222 2·467197
(2·3) **6047·24** 3·781557 3·526285	(1) **4479·24** 3·651204 3·526266		3359·50 3·526275	297·663 2·473725	(1) **6140·68** 3·788216 3·532944	(1) **4548·97** 3·657913 3·532974		3411·61 3·532959	293·117 2·467041

[1] Mittel aus (1) 4476·64 (1883) und (1·2) 4476·15 (1884).

[2] Mittel aus (2) 4485·20 (1883) und (2·3) 4485·07 (1884).

n. = neblig.

‖ doppelt.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$		h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
(1·2) **6143·33** 3·788404 3·533131	(2) **4550·23** 3·658033 3·533095	(2) **4068·17** 3·608865 3·533144	Die diesen Werthen von λ_1, λ_2, λ_3 entsprechenden Werthe von λ_4, λ_5... fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3412·89 3·533123	293·006 2·466877
(1·2) **6145·70** 3·788571 3·533299		(1) **4064·69** 3·609027 3·533307		3414·31 3·533303	292·885 2·466697
(1·2) **6150·74** 3·788927 3·533655	(2) **4556·47** n. 3·658628 3·533690			3417·21 3·533672	292·636 2·466328
(1·2) **6152·65** 3·789062 3·533790	(2) **4557·85** n. 3·658760 3·533821	(4) **4069·17** 3·609506 3·533785		3418·21 3·533799	292·551 2·466201
(2) **6154·94** 3·789224 3·533951		(1·2) **4070·72** 3·609671 3·533951		3419·41 3·533951	292·448 2·466049

(1·2) **6158 68** 3·789488 3·534215	(2) **4561·41** 3·659099 3·534160	(1) **4078·58** 3·609976 3·534256	Die diesen Werthen von λ_1, λ_2, λ_3 entsprechenden Werthe von λ_4, λ_5 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3421·45 3·534210	292·274 2·465790
(3·4) **6161·22** 3·789667 3·534394	(1) **4564·38** 3·659382 3·534443			3423·09 3·534419	292·133 2·465581
(2) **6175·57** 3·790677 3·535405	(2·3) **4574·80** 3·660372 3 535433	(1·2) **4084·68** 3·611158 3·535437		3431·03 3·535425	291·457 2·464575
(4) **6182·19** 3·791142 3·535870	(4) **4579·44** 3·660812 3·535874		Im Folgenden deuten Striche: — in den einzelnen sonst leeren Rubriken an, dass die an diese Stellen gehörigen Glieder λ_n der betreffenden Balmer'schen Reihen ausserhalb des von Hasselberg gegebenen Spectrums fallen.	3434·56 3·535872	291·158 2·464128
(1·2) **6200·76** 3·792445 3·537172		(8) Hζ **4101·18** 3·612909 3·537188		3444·93 3·537180	290·282 2·462820

n. = neblig.

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h		h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log [$10^6 h-1$] Mittelwerth
(1) **6232·09** 3·794634 3·539361	(3) **4616·79** 3·664340 3·539401		Die diesen Werthen von λ_1, λ_2, λ_3 entsprechenden Werthe von λ_4, λ_5 etc. fallen nicht mehr in das von Dr. B. Hasselberg gegebene zweite oder zusammengesetzte Wasserstoffspectrum (H'-Spectrum)	3462·43 3·539381	288·814 2·460619
(3·4) **6237·26** 3·794994 3·539721	(1) **4619·94** 3·664636 3·539698			3465·05 3·539709	288·596 2·460291
(1) **6269·63** 3·797242 3·541969	(1) **4644·40** 3·666930 3·541991			3483·21 3·541980	287·091 2·458020
(3·4) **6296·90** 3·799127 3·543854	(2) **4664·90** 3·668842 3·543904	(1·2) **4164·59** 3·619572 3·543852		3498·40 3·543870	285·845 2·456130

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
(1·2) **6300·75** 3·799392 3·544120	(1) **4667·00** 3·669038 3·544099	(1) **4166·87** 3·619810 3·544089	—	—	—	—	—	3500·28 3·544103	285·691 2·455897
(1) **6358·54** 3·803357 3·548085	(1) **4710·88** 3·673051 3·548113	(1·2) **4205·46** 3·623814 3·548093	—	—	—	—	—	3532·62 3·548097	283·076 2·451903
—	(2) **4713·14** 3·673310 3·548372	(2) **4208·58** 3·624130 3·548410	—	—	—	—	—	3535·01 3·548391	282·885 2·451609
—	(1) **4740·81** 3·675807 3·550868	(1) **4232·12** 3·626558 3·550837	—	—	—	—	—	3555·11 3·550853	281·285 2·449147
—	(1·2) **4741·86** 3·675949 3·551010	(2) **4233·26** 3·626675 3·550954	—	—	—	—	—	3556·17 3·550982	281·202 2·449018

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(2) **4822·20** 3·683245 3·558306		(4) **4069·17** 3·609506 3·558353	—	—	—	—	3616·84 3·558330	276·484 2 441670
—	(2·3) **4837·31** 3·684604 3·559665		(1·2) **4081·85** 3·610857 3·559705	—	—	—	—	3628·15 3·559685	275·623 2·440315
—	(1·2) **4841·45** 3·684976 3·560037		(1·2) **4084·68** 3·611158 3·560006	—	—	—	—	3630·96 3·560021	275·409 2·439979
—	(2) **4855·77** 3·686258 3·561319		(1·2) **4096·88** 3·612453 3·561301	—	—	—	—	3641·75 3·561310	274·593 2·438690
—	H_β **4860·60** 3·686690 3·561751	(10) H_γ **4840·06** 3·637496 3·561775	(8) H_δ **4101·18** 3·612909 3·561756	—	—	—	—	3645·53[1] 3·561761	274·308 2·438239

—	(1) **4866·84** 3·687203 3·562264		(1) **4105·55** 3·613371 3·562219	—	—	—	—	3649·57 3·562241	274·005 2·437759
—		(1) **4886·86** 3·642154 3·566433	(1) **4145·88** 3·617565 3·566412	—	—	—	—	3684·87 3·566422	271·380 2·433578
—	(5) **4927·95** 3·692666 3·567727	(2) **4400·22** 3·643474 3·567754	(2) **4158·68** 3·618955 3·567803	—	—	—	—	3696·25 2·567761	270·544 2·432239
—	(2) **4931·50** 3·692979 3·568040		(2·3) **4161·85** 3·619234 3·568082	—	—	—	—	3698·80 3·568061	270·358 2·431939
—	(5) **4933·54** 3·693159 3·568220		(1·2) **4163·00** 3·619406 3·568254	—	—	—	—	3700·30 3·568237	270·248 2·431763

[1] Von der Balmer'schen Hauptreihe $h = 3645 \cdot 5$ fallen nur die drei Linien H_β, H_γ, H_δ in den Bereich des von Dr. B. Hasselberg gegebenen zusammengesetzten Wasserstoffspectrums.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(1) **4935·80** 3·693358 3·568419		(1·2) **4164·59** 3·619572 3·568420	—	—	—	—	3701·85 3·568419	270·135 2·431581
—	(2) **4938·82** 3·693623 3·568684	(1·2) **4409·86** 3·644425 3·568704	(1) **4166·87** 3·619810 3·568658	—	—	—	—	3704·09 3·568682	269·971 2·431318
—	(3) **4956·02** 3·695133 3·570194	(1) **4425·21** 3·645934 3·570213	(3) **4181·52** 3·621334 3·570182	—	—	—	—	3717·01 3·570196	269·032 2·429804
—	(1) **4975·60** 3·696846 3·571907	(<1) **4442·23** 3·647601 3·571880	(2) **4197·68** 3·623009 3·571857	(2) **4063·17** 3·608865 3·571881	—	—	—	3731·48 3·571881	267·991 2·428119
—	(1) **4977·24** 3·696989 3·572050	(1) **4443·54** 3·647729 3·572008	(3·4) **4199·19** 3·623166 3·572013	(1) **4064·69** 3·609027 3·572044	—	—	—	3732·75 3·572029	267·899 2·427971

—	(1) **4982·54** 3·697451 3·572512	(1·2) **4449·18** 3·648275 3·572554	(6) **4204·89** 3·623703 3·572551	(4) **4069·17** 3·609506 3·572522	—		—	3737·10 3·572535	267·587 2·427465
—	(1·2) **4989·58** 3·698060 3·573121	(1·2) **4454·87** 3·648835 3·573114	(2·3) **4209·51** 3·624231 3·573079		—	—	—	3742·01 3·573105	267·236 2·426895
—	(3) **5015·87** 3·700346 3·575408	(1) **4477·85** 3·651070 3.575349	(1) **4232·12** 3·626558 3·575405	(1) **4095·94** 3·612354 3·575370	—	—	—	3761·69 3·575383	265·838 2·424617
—		(1) **4479·24** 3·651204 3·575484	(2) **4233·26** 3·626675 3·575522	(1·2) **4096·88** 3·612453 3·575470	—	—	—	3762·63 3·575492	265·771 2·424508
—	(1) **5019·80** 3·700686 3·575748		(2) **4235·92** 3·626948 3·575795		—	—	—	3765·05 3·575771	265·600 2·424229
—		(3) **4489·55** 3·652203 3·576482	(2) **4242·78** 3·627645 3·576493		—	—	—	3771·27 3·576487	265·163 2·423513

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—		(1·2) **4492·63** 3·652501 3·576780		(1) **4109·48** 3·613782 3·576798	—	—	—	3773·89 3·576789	264·979 2·423211
—	(3) **5040·91** 3·702509 3·577570	(1) **4501·08** 3·653312 3·577591			—	—	—	3780·67 3·577581	264·496 2·422419
—	(3·4) **5063·32** 3·704435 3·579497	(1) **4520·40** 3·655177 3·579456			—	—	—	3797·31 3·579476	263·344 2·420524
—	(2) **5074·90** 3·705428 3·580489			(1) **4144·77** 3·617501 3·580517	—	—	—	3806·30 3·580503	262·722 2·419497
—	(3) **5081·00** 3·705949 3·581010	(1·2) **4537·05** 3·656774 3·581053			(1) **4064·69** 3·609027 3·580999	—	—	3810·84 3·581021	262·409 2·418979

—	(1) **5089·54** 3·706679 3·581740			(3) **4155·92** 3·618667 3·581684	[1]	—	—	3816·91 3·581712	261·992 2·418288
—	(1) **5094·20** 3·707076 3·582137	(1) **4548·97** 3·657913 3·582192				—	—	3820·89 3·582165	261·719 2·417835
—	(1) **5095·58** 3·707194 3·582255	(2) **4550·23** 3·658033 3·582313		(2·3) **4161·85** 3·619234 3·582251		—	—	3821·84 3·582273	261·654 2·417727
—	(1) **5099·06** 3·707490 3·582551	(3) **4553·88** 3·658329 3·582609		(1·2) **4164·59** 3·619572 3·582589		—	—	3824·57 3·582583	261·467 2·417417
—	(1·2) **5108·45** 3·708289 3·583350	(2) **4561·41** 3·659099 3·583379			(2·3) **4087·19** 3·611425 3·583396	—	—	3831·55 3·583375	260·991 2·416625
—	(3) **5118·29** 3·708701 3·583762			(6) **4176·47** 3·620809 3·583826		—	—	3835·25 3·583794	260·739 2·416206

[1] Hasselberg 1884: H′4070·72, falls es um etwa 0·7 gegen den wahren Werth zu klein ist.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—		(4) **4567·21** 3·659651 3·583930		(2·3) **4177·11** 3·620876 3·583892		—	—	3836·29 3·583911	260·668 2·416089
—	(1) **5120·61** 3·709322 3·584383	(4) **4571·74** n. 3·660082 3·584361		(3) **4181·52** 3·621334 3·584351	(1) **4095·94** 3·612354 3·584325	—	—	3840·21 3·584355	260·402 2·415645
—	(1) **5127·29** 3·709888 3·584949	(2) **4577·12** 3·660592 3·584872			(8) H_δ **4101·18** 3·612909 3·584880	—	—	3845·03 3·584900	260·076 2·415100
—	(1) **5181·54** 3·710248 3·585309	(3) **4582·08** 3·661058 3·585337			(1) **4105·55** 3·613371 3·585343	—	—	3848·84 3·585330	259·819 2·414670
—	(1) **5186·65** 3·710680 3·585741			(3·4) **4194·98** 3·622730 3·585746	(1) **4109·48** 3·613782 3·585753	—	—	3852·54 3·585747	259·569 2·414253

—	(2·3) **5142·84** 3·711203 3·586264		(3) **4338·78** 3·637368 3·586215	(3·4) **4199·19** 3·623166 3·586182		—	—	3856·74 3·586220	259·286 2·413780
—	(1) **5170·88** 3·713564 3·588626	(3) **4616·79** 3·664340 3·588620					—	3878·13 3·588623	257·856 2·411377
—		(3) **4617·54** 3 664411 3·588690		(2) **4223·86** 3·625658 3·588674			—	3878·66 3·588682	257·821 2·411318
—	(2) **5174·26** 3·713848 3·588909	(1) **4619·94** 3·664636 3·588916				(1) **4082·88** 3·610913 3·588919	—	3880·74 3·588915	257·683 2·411085
—		(3·4) **4626·86** 3·665286 3·589566		(1) **4232·12** 3·626558 3·589574	(1) **4145·38** 3·617564 3·589536		—	3886·50 3·589559	257·301 2·410441
—	(1) **5190·09** 3·715175 3·590236	(1) **4633·60** 3·665918 3·590198	(2) **4378·77** 3·641352 3·590200			(1) **4094·89** 3·612242 3·590248		3892·42 3·590220	256·909 2·409780

n. = neblig.

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(2) **5198·98** 3·715914 3·590975		(1) **4386·86** 3·642154 3·591001				(3) **4062·07** 3·608747 3·591019	3899·40 3·590998	256·449 2·409002
—	(1) **5201·98** 3·716165 3·591226	(1) **4644·40** 3·666930 3·591209	(1·2) **4388·58** 3·642319 3·591167		(2·3) **4161·85** 3·619234 3·591206			3901·23 3·591202	256·329 2·408798
—	(2) **5237·86** 3·719112 3·594174		(1) **4418·74** 3·645298 3·594146					3927·89 3·594160	254·589 2·405840
—	(3) **5263·65** 3·721287 3·596348		(<1) **4440·72** 3·647453 3·596301					3947·52 3·596324	253·323 2·403675
—	(2·3) **5283·64** 3·722933 3·597994	(4) **4718·88** 3·673788 3·598068	(1) **4458·81**[1] 3·649170 3·598018		(1) **4226·88** 3·626015 3·597986			3962·93 3·598016	252·338 2·401984

—	(2) **5308·38** 3·724962 3·600023	(1) **4740·81** 3·675807 3·600086	(1) **4479·24** 3·651204 3·600052					3981·56 3·600054	251·158 2·399946
—	(2) **5317·28** 3·725690 3·600751		(2·3) **4486·91** 3·651947 3·600795			(3·4) **4194·98** 3·622730 3·600735		3988·05 3·600760	250·749 2·399240
—	(1) **5319·60** 3·725879 3·600940		(1) **4488·39** 3·652091 3·600938				(3) **4155·92** 3·618667 3·600938	3989·69 3·600939	250·646 2·399061
—	(1) **5321·36** 3·726023 3·601084		(3) **4489·55** 3·652203 3·601050					3990·86 3·601067	250·572 2·398933
—			(1) **4494·82** 3·652664 3·601512				(2·3) **4161·85** 3·619234 3·601506	3994·92 3·601509	250·318 2·398491
—			(1) **4495·91** 3·652818 3·601665			(6) **4204·89** 3·623703 3·601709	(1·2) **4163·00** 3·619406 3·601678	3996·54 3·601684	250·217 2·398316

[1] Mittel aus (1) 4458·15 (1884), (1) 4458·47 (1883).

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(1) **5331·04** 3·726812 3·601873		(3) **4497·53**n. 3·652974 3·601822			(1·2) **4205·46** 3·623813 3·601819	(1·2) **4164·59** 3·619572 3·601845	3997·97 3·601840	250·127 2·398160
—		(2·3) **4762·53** 3·677838 3·602117	(1) **4501·03** 3·653312 3·602159			(2) **4208·53** 3·624130 3·602136		4000·71 3·602137	249·955 2·397863
—	(2·3) **5335·87** 3·727205 3·602266					(2·3) **4209·51** 3·624231 3·602237		4001·77 3·602252	249·890 2·397748
—	(1) **5343·17** 3·727799 3·602860						(3) **4174·51** 3·620606 3·602877	4007·45 3·602868	249·535 2·397132
—		(1) **4772·92** 3·678784 3·603063	(1) **4509·85** 3·654162 3·603010					4009·00 3·603036	249·438 2·396964

—			(1) **4514·83** 3·654641 3·603489			(3) **4221·62** 3·625479 3·603485		4013·16 3·603487	249·180 2·396513
—	(1) **5355·78** 3·728823 3·603884	(1) **4781·68** 3·679581 3·603860						4016·72 3·603872	248·959 2·396128
—		(1·2) **4783·74** 3·679768 3·604047	(1) **4520·40** 3·655177 3·604024			(1) **4226·83** 3·626015 3·604021		4018·19 3·604031	248·868 2·395969
—		(1·2) **4785·00** 3·679882 3·604161	(1) **4522·27** 3·655356 3·604204					4019·60 3·604183	248·781 2·395817
—	(2·3) **5365·00** 3·729570 3·604631	(1·2) **4789·93** 3·680329 3·604608	·			(2) **4232·88** 3·626636 3·604642		4023·71 3·604627	248·527 2·395373
—		(2) **4796·08** 3·680886 3·605166	(1·2) **4532·06** 3·656296 3·605143	(1) **4386·86** 3·642154 3·605170				4028·65 3·605160	248·222 2·394840

n. = neblig.

$H'\lambda_1$ beob. log λ_1 log h	H λ_2 beob. log λ_2 log h	$H'\lambda_3$ beob. log λ_3 log h	$H'\lambda_4$ beob. log λ_4 log h	$H'\lambda_5$ beob. log λ_5 log h	$H'\lambda_6$ beob. log λ_6 log h	$H'\lambda_7$ beob. log λ_7 log h	$H'\lambda_3$ beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(2) **5372·59** 3·730184 3·605245	(3) **4796·81** 3·680953 3·605232	(3) **4583·72** 3·656455 3·605302	(1·2) **4388·53** 3·642319 3·605335			(2) **4197·68** 3·623009 3·605281	4029·76 3·605279	248·154 2·394721
—	(4) **5387·58** 3·731390 3·606451						(2·3) **4209·51** 3·624232 3·606503	4040·89 3·606477	247·470 3·393523
—	(1) **5390·51** 3·731630 3·606691	(2) **4812·98** 3·682410 3·606689					(1) **4211·27** 3·624413 3·606684	4042·85 3·606688	247·350 2·393212
—	(1) **5391·67** 3·731723 3·606784		(1) **4548·97** 3·657913 3·606761				(4) **4211·88** 3·624471 3·606742	4043·55 3·606762	247·308 2·393238
—	(2) **5400·48** 3·732432 3·607494	(2) **4822·20** 3·683245 3·607524	(2) **4556·47** n. 3·658628 3·607476	(1·2) **4409·86** 3·644425 3·607441				4050·27 3·607484	246·897 2·392516

—	(1) **5406·26** 3·732897 3·607958		(2) **4561·41** 3·659099 3·607947				(2) **4223·36** 3·625658 3·607929	4054·57 3·607945	246·635 2·392055
—	(1) **5408·18** 3·733051 3·608112		(2) **4562·86** 3·659237 3·608085	(2) **4416·87** [1] 3·645115 3·608131				4056·10 3·608109	246·543 2·391891
—	(1) **5409·26** 3·733138 3·608199		(1) **4564·38** 3·659382 3·608229					4057·08 3·608214	246·482 2·391786
—	(1) **5427·84** 3·734627 3·609688		(4) **4579·44** 3·660812 3·609660					4070·75 3·609674	245·655 2·390326
—	Hg**5459·90** 3·737185 3·612246	(3) **4875·23** 3·687995 3·612274	(1·2) **4606·64** 3·663384 3·612232					4094·97 3·612251	244·202 2·387749

n. = neblig.

[1] Mittel aus (2) 4417·04 (1883), (2·3) 4416·70 (1884).

$H'\lambda_1$ beob. log λ_1 log h	$H'\lambda_2$ beob. log λ_2 log h	$H'\lambda_3$ beob. log λ_3 log h	$H'\lambda_4$ beob. log λ_4 log h	$H'\lambda_5$ beob. log λ_5 log h	$H'\lambda_6$ beob. log λ_6 log h	$H'\lambda_7$ beob. log λ_7 log h	$H'\lambda_8$ beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log $[10^6 h-1]$ Mittelwerth
—	(4) **5504·50** 3·740718 3·615779		(1) **4644·40** 3·666930 3·615777	(1) **4495·91** 3·652518 3·615834				4128·54 3·615797	242·216 2·384203
—	(1·2) **5525·98** 3·742409 3·617470	(5) **4933·54** 3·693159 3·617438	(2·3) **4662·25** 3·668596 3·617443					4144·29 3·617450	241·296 2·382550
—	(1) **5529·04** 3·742650 3·617711	(1) **4935·80** 3·693358 3·617637	(2) **4664·90** 3·668842 3·617690	(1) **4514·83** 3·654641 3·617658	(1) **4422·65** 3·645683 3·617654			4146·39 3·617670	241·174 2·382330
—			(1·2) **4678·80** 3·670088 3·618936	(2) **4528·07** 3·655913 3·618929				4158·46 3·618932	240·474 2·381068
—	(1) **5546·67** 3·744032 3·619093	(1) **4952·03** 3·694783 3·619063	(2) **4679·60** 3·670209 3·619056					4159·78 3·619071	240·397 2·380929

—	(2·3) **5551·45** 3·744406 3·619468	(3) **4956·02** 3·695133 3·619412	(1) **4683·67** 3·670586 3·619434	(3) **4533·72** 3·656455 3·619461	(<1) **4440·72** 3·647453 3·619425			4163·32 3·619440	240·193 2·380560
—	(1·2) **5554·04** 3·744609 3·619670		(1·2) **4685·97** 3·670799 3·619647		(1) **4443·58**[1] 3·647733 3·619604		(3) **4338·78** 3·637368 3·619639	4165·48 3·619665	240·068 2·380335
—		(1) **4960·42** 3·695518 3·619798		(1·2) **4537·05** 3·656774 3·619790	(2) **4444·61** 3·647834 3·619805		(10) H_γ **4340·06** 3·637496 3·619767	4166·68 3·619790	239·999 2·380210
—			(1·2) **4691·22** 3·671286 3·620133			(1) **4386·86** 3·642154 3·620159		4170·10 3·620146	239·802 2·379854
—		(3) **4966·13** 3·696018 3·620297		(1·2) **4542·87** 3·657330 3·620347	(1) **4450·11** 3·648371 3·620342	(1·2) **4388·53** 3·642319 3·620325		4171·84 3·620328	239·702 2·379672
—				(1) **4548·97** 3·657913 3·620930	(2) **4456·10** 3·648955 3·620926			4177·61 3·620928	239·371 2·379072

[1] Mittel aus (1) 4443·54 (1884), (1) 4443·63 (1883).

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—		(1) **4975·60** 3·696846 3·621125	(1) **4701·63** ‖ 3·672248 3·621096	(2) **4550·23** 3·658033 3·621050	(1) **4458·15** 3·649155 3·621126			4179·26 3·621099	239.277 2·378901
—		(1) **4978·16** 3·697069 3·621348		(3) **4553·33** 3·658329 3·621346	(3) **4460·28** 3·649362 3·621333			4181·60 3·621342	239·143 2·378658
—		(1) **4982·54** 3·697451 3·621730	(2·3) **4708·72** 3·672903 3·621750	(2) **4557·85** n. 3·658760 3·621776				4185·55 3·621752	238·917 2·378248
—			(2) **4713·14** 3·673310 3·622158	(2) **4561·41** 3·659099 3·622116				4189·25 3·622137	238·706 2·377863
—		(1) **4988·64** 3·697982 3·622261		(2) **4562·86** 3·659237 3·622254				4190·42 3·622257	238·640 2·377743

—		(1·2) **4989·58** 3·698060 3·622339		(1) **4564·88** 3·659382 3·622398	(1) **4470·88** 3·650393 3·622364	[1]		4191·48 3·622367	238·579 2·377633
—			(4) **4718·88** 3·673788 3·622636	(4) **4567·21** 3·659651 3·622667	(2) **4478·81** 3·650629 3·622600	(3·4) **4411·67** 3·644603 3·622609		4194·00 3·622628	238·436 2·377372
—		(2) **4997·26** 3·698732 3·623011			(1) **4477·85** 3·651070 3·623041			4197·84 3·623026	238·218 2·376974
—	(3) **5598·55** 3·748076 3·623137			(4) **4571·74** n. 3·660082 3·623098		(2·3) **4416·70** 3·645098 3·623104		4198·68 3·623113	238·170 2·376887
—				(2·3) **4574·80** 3·660372 3·623388	(1) **4481·05** 3·651380 3·623351	(1) **4419·57** 3·645380 3·623386		4201·22 3·623375	238·026 2·376625

‖ doppelt.
n. = neblig.
[1] Hasselberg (1884) H'-Spectrum: 4409·86; falls um etwa 0·6 zu gross.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(2) **5602·46** 3·748379 3·623440	(3·4) **5002·70** 3·699205 3·623484						4202·06 3·623462	237·979 2·376538
—				(2) **4577·12** 3·660592 3·623609		(1) **4422·05** 3·645624 3·623629	(2) **4378·77** 3·641352 3·623623	4203·59 3·623620	237·892 2·376380
—	(1) **5607·84** 3·748796 3·623857	(3) **5007·54** 3·699624 3·623904		(4) **4579·44** 3·660812 2·623829				4205·94 3·623863	237·759 2·376137
—				(1) **4580·88** 3·660944 3·623961	(2·3) **4486·91** 3·651947 3·623919	(1) **4425·21** 3·645934 3·623940		4206·68 3·623940	237·717 2·376060
—	(4) **5610·80** 3·749025 3·624086			(3) **4582·03** 3·661058 3·624074	(1) **4488·89** 3·652091 3·624062			4207·98 3·624074	237·643 2·375926

—		(1·2) **5010·76** 3·699904 3·624183			(3) **4489·55** 3·652203 3·624174			4209·00 3·624179	237·586 2·375821
—	(1) **5615·33** 3·749375 3·624436	(4) **5014·18** 3·700196 3·624475			(1·2) **4492·63** 3·652501 3·624472		(1) **4886·86** 3·642154 3·624425	4211·65 3·624452	237·437 2·375548
—		(3) **5015·87** 3·700346 3·624626	(1) **4740·81** 3·675807 3·624654		(1) **4494·82** 3·652664 3·624635			4213·45 3·624638	237·335 2·375362
—		(1) **5019·80** 3·700686 3·624966			(3) **4497·58** 3·652974 3·624945			4216·53 3·624956	237·162 2·375044
—	(2·3) **5625·80** 3·750184 3·625245				(1) **4501·03** 3·653312 3·625283			4219·53 3·625264	236·993 2·374736
—	(1) **5630·97** 3·750583, 3·625644				(1) **4504 88** 3·653683 3·625655	(<1) **4442·23** 3·647601 3·625607		4223·14 3·625635	236·791 2·374365

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—					(1) **4520·40** 3·655177 3·627148	(1) **4458·31**[1] 3·649170 3·627176		4238·01 3·627162	235·960 2·372838
—		(2) **5047·11** 3·703043 3·627322	(1) **4769·56** 3·678478 3·627326	(3) **4616·79** 3·664340 3·627357	(1) **4522·27** 3·655357 3·627328	(3) **4460·28** 3·649362 3·627368	(2·3) **4416·70** 3·645098 3·627369	4239·79 3·627345	235·860 2·372655
—	(3) **5654·61** 3·752403 3·627464	(2) **5048·78** 3·703182 3·627461		(3) **4617·54** 3·664411 3·627427	(2) **4523·02** 3·655429 3·627400			4240·70 3·627438	235·810 2·372562
—	(2) **5656·66** 3·752560 3·627621		(1) **4772·92** 3·678784 3·627632	(1) **4619·94** 3·664636 3·627653		(1) **4463·10** 3·649637 3·627642	(1) **4419·57** 3·645380 3·627651	4242·68 3·627640	235·700 2·372360
—	(2·3) **5660·80** 3·752878 3·627939	(4·5) **5054·22** 3·703654 3·627933	(2) **4776·86** 3·679097 3·627945		(2) **4528·07** 3·655913 3·627884	(2) **4466·23** 3·649941 3·627947	(1) **4422·05** 3·645624 3·627895	4245·45 3·627924	235·546 2·372076

—	(2) **5669·70** 3·753560 3·628621		(1·2) **4783·74** 3·679767 3·628615	(4) **4680·68** 3·665645 3·628661		(2) **4478·81** 3·650629 3·628635		4252·39 3·628633	235·162 2·371367
—	(1) **5675·86** 3·753993 3·629055	(3·4) **5067·46** 3·704790 3·629070	(1·2) **4788·41** 3·680191 3·629039			(1) **4477·85** 3·651070 3·629075		4256·57 3·629060	234·931 2·370940
—	(1·2) **5783·80** 3·758405 3·633466		(2·3) **4887·31** 3·684604 3·633451	(2) **4681·66** 3·670400 3·633416		(2) **4523·02** 3·655428 3·633434	(1) **4479·24** 3·651204 3·633476	4299·80 3·633449	232·569 2·366551
—	(1) **5787·90** 3·758753 3·633814	(1·2) **5122·56** 3·709487 3·633766	(1·2) **4841·45** 3·684975 3·633823	(1·2) **4685·97** 3·670800 3·633816				4303·33 3·633805	232·378 2·366195
—	(1) **5789·55** 3·758878 3·633939		(1·2) **4842·67** 3·685085 3·633932			(2) **4528·07** 3·655913 3·633919		4304·57 3·633930	232·311 2·366070
—	(3) **5778·12** 3·761787 3·636848		(3) **4875·23** 3·687995 3·636843	(4) **4718·33** 3·673788 3·636805				4333·43 3·636832	230·764 2·363168

[1] Mittel aus 4458·47 (1884) und 4458·15 (1883).

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log $[10^6 h-1]$ Mittelwerth
—	(2) **5790·52** 3·762718 3·637779		(1·2) **4885·45** 3·688905 3·637752					4342·76 3·637765	230·268 2·362235
—	(2) **5793·83** 3·762928 3·637990		(1) **4887·68** 3·689103 3·637950					4344·80 3·637970	230·160 2·362030
—	(3) **5814·48** 3·764511 3·639572		(2) **4905·50** 3·690683 3·639531				(1·2) **4542·87** 3·657330 3·639601	4360·82 3·639568	229·315 2·360432
—	(4) **5835·45** 3·766074 3·641136		(1) **4923·58** 3·692281 3·641128					4376·55 3·641132	228·490 2·358868
—	(1) **5846·84** 3·766921 3·641982		(5) **4933·54** 3·693159 3·642006		(1·2) **4678·30** 3·670088 3·642059			4385·47 3·642016	228·026 2·357984

—	(1) **5856·67** 3·767651 3·642712		(1) **4941·67** 3·693874 3·642721	[1]	(1·2) **4685·47** 3·670753 3·642724			4392·57 3·642719	227·657 2·357281
—	(1) **5859·82** 3·767847 3·642908		(1) **4944·21** 3·694097 3·642944	(1·2) **4785·00** 3·679882 3·642898			[2]	4394·58 3·642917	227·553 2·357083
—	(4) **5868·76** 3·768546 3·643607		(1) **4952·08** 3·694783 3·643631	(2) **4792·97** 3·680605 3·643621		(4) **4630·68** 3·665645 3·643650		4401·77 3·643627	227·181 2·356373
—	(6) **5887·87** 3·769958 3·645019		(2·3) **4968·44** 3·696220 3·645068		(1) **4710·83** 3·673051 3·645023			4416·08 3·645037	226·445 2·354963
—	(1·2) **5898·86** 3·770363 3·645424		(4) **4972·51** 3·696576 3·645423	(2) **4812·98** 3·682409 3·645426				4420·02 3·645424	226·243 2·354576

[1] Hasselberg 1883: 4783·74, falls um etwa 0·7 zu gross.
[2] Hasselberg 1883: 4577·12, falls um etwa 0·6 zu klein.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(1) **5897·50** 3·770668 3·645729	(3) **5265·78** 3·721463 3·645742	(1) **4975·60** 3·696845 3·645693		(4) **4718·33** 3·673788 3·645760	(2·3) **4652·26** 3·667664 3·645670		4423·02 3·645719	226·090 2·354281
—	(1·2) **5899·97** 3·770850 3·645911		(1) **4978·16** 3·697069 3·645916		(1) **4720·48** 3·673982 3·645953			4425·14 3·645927	225·982 2·354073
—	(1) **5904·66** 3·771195 3·646256	(3) **5272·00** 3·721975 3·646255	(1) **4982·54** 3·697451 3·646298	(2) **4822·20** 3·683245 3·646262				4428·61 3·646268	225·805 2·353732
—	(1) **5935·36** 3·773447 3·648508		(3) **5007·54** 3·699624 3·648472			(3) **4683·00** 3·670524 3·648530		4451·47 3·648503	224·645 2·351497
—	(1) **5942·86** 3·773995 3·649057		(4) **5014·18** 3·700196 3·649043					4457·07 3·649050	224·362 2·350950

—	(4) **5949·15** 3·774455 3·649516		(1) **5019·80** 3·700686 3·649534					4461·95 3·649525	224·117 2·350475
—	(5) **5974·87** 3·776328 3·651390		(3) **5040·91** 3·702509 3·651357		(2) **4779·77** 3·679407 3·651378			4481·00 3·651375	223·164 2·348625
—	(4) **5982·17** 3·776859 3·651920		(2) **5047·11** 3·703043 3·651890	(1·2) **4885·45** 3·688905 3·651921				4486·53 3·651910	222·889 2·348090
—	(3) **5989·91** 3·777420 3·652481		(4·5) **5054·22** 3·703654 3·652502				(2) **4679·60** 3·670209 3·652480	4492·50 3·652488	222·593 2·347512
—	(1) **6006·40** 3·778614 3·653675		(3·4) **5067·46** 3·704790 3·653638	(2) **4905·50** 3·690683 3·653700				4504·75 3·653671	221·988 2·346329
—	(1) **6011·02** ‖ 3·778948 3·654009		(1·2) **5071·82** 3·705164 3·654011			(1·2) **4742·58** 3·676010 3·654016		4508·29 3·654012	221·813 2·345988

‖ doppelt.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(4) **6020·48** 3·779628 3·654689		(3) **5079·88** 3·705849 3·654697					4515·36 3·654693	221·466 2·345307
—	(2·3) **6047·24** 3·781557 3·656618		(2·3) **5102·78** 3·707807 3·656654	(2) **4988·82** 3·693623 3·656640				4535·63 3·656637	220·477 2·343363
—	(4) **6052·06** n. 3·781903 3·656964		(1·2) 5106·46 3·708120 3·656967		(1·2) **4841·45** 3·684976 3·656947			4538·99 3·656959	220·313 2·343041
—	(5) **6069·56** 3·783157 3·658218	(4) **5419·03** 3·733922 3·658201	(1) **5120·61** 3·709322 3·658169	(3) **4956·02** 3·695133 3·658149	(2) **4855·77** 3·686258 3·658229	(1·2) **4788·41** 3·680191 3·658197	(1·2) **4741·86** 3·675949 3·658220	4551·95 3·658198	219·686 2·341802
—	(1) **6088·85**n. 3·784179 3·659240		(1) **5188·66** 3·710427 3·659275	(2·3) **4968·44** 3·696220 3·659236				4563·00 3·659250	219·154 2·340750

—	(4) **6095·20** 3·784988 3·660049		(2·3) **5142·84** 3·711203 3·660050	(1) **4978·16** 3·697069 3·660085			(2·3) **4762·53** 3·677838 3·660109	4571·65 3·660073	218·739 2·339927
—	(6) **6120·98** 3·786821 3·661882	[1]	(1) **5164·59** 3·713036 3·661883				(1) **4781·68** 3·679581 3·661852	4590·63 3·661872	217·835 2·338128
—	(1) **6138·80** 3·788084 3·663145		(2) **5180·14** 3·714341 3·663189	(4) **5014·18** 3·700196 3·663212			(2) **4796·08** 3·680886 3·663158	4604·43 3·663176	217·182 2·336824
—	(1·2) **6150·74** 3·788927 3·663988		(1) **5190·09** 3·715175 3·664022					4613·23 3·664005	216·768 2·335995
—	(1·2) **6158·68** 3·789488 3·664549	(4) **5498·45** 3·740240 3·664520	(3·4) **5195·90** 3·715661 3·664508	(3) **5029·60** 3·701533 3·664550				4618·82 3·664532	216·505 2·335468

n. = neblig.

|| doppelt.

[1] Hasselberg 1883: 5464·30, falls dieses um etwa 0·7 zu klein ist.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	(3·4) **6161·22** 3·789667 3·664728		(2) **5198·98** 3·715914 3·664762					4621·09 3·664745	216·399 2·335255
—	(1) **6167·07** 3·790079 3·665140	(1) **5506·78** 3·740898 3·665177			(5) **4933·54** 3·693159 3·665130			4625·40 3·665149	216·198 2·334851
—	(2·3) **6169·46** 3·790247 3·665308			(3) **5038·94** 3·702339 3·665356	(1) **4935·80** 3·693358 3·665329			4627·33 3·665331	216·107 2·334669
—	(3·4) **6173·57** 3·790536 3·665598				(2) **4938·82** 3·693623 3·665595			4630·16 3·665596	215·975 2·334404
—	(2) **6175·57** 3·790677 3·665738	(1) **5514·32** 3·741492 3·665771				(3) **4872·40** 3·687743 3·665759		4631·87 3·665756	215·896 2·334244

—	(4) **6182·19** 3·791142 3·666204			(2) **5048·78** 3·703182 3·666199		(1) **4877·16** 3·688167 3·666173		4636·51 3·666192	215·679 2·333808
—	(3) **6196·14** 3·792121 3·667182	(1) **5582·84** 3·742948 3·667227	(2) **5228·05** 3·718340 3·667187					4647·28 3·667199	215·180 2·332801
—	(4) **6198·67** 3·792298 3·667360		(1) **5230·30** 3·718527 3·667374			(2) **4890·46** 3·689350 3·667355	(1·2) **4842·67** 3·685085 3·667356	4649·02 3·667361	215·099 2·332639
—	(1·2) **6200·76** 3·792445 3·667506	(4) **5536·40** 3·743228 3·667507		(3·4) **5063·82** 3·704435 3·667452	(1) **4960·42** 3·695518 3·667490			4650·38 3·667489	215·036 2·332511
—	(4) **6223·96** 3·794067 3·669128				(3) **4979·62** 3·697196 3·669168			4668·18 3·669148	214·216 2·330852
—	(1) **6269·63** 3·797242 3·672303	(3) **5598·55** 3·748076 3·672355	(3) **5290·78** 3·723520 3·672367	(1) **5120·61** 3·709322 3·672338	(3) **5015·87** 3·700346 3·672318			4702·58 3·672336	212·649 2·327664

$H'\lambda_1$ beob. log λ_1 log h	$H'\lambda_2$ beob. log λ_2 log h	$H'\lambda_3$ beob. log λ_3 log h	$H'\lambda_4$ beob. log λ_4 log h	$H'\lambda_5$ beob. log λ_5 log h	$H'\lambda_6$ beob. log λ_6 log h	$H'\lambda_7$ beob. log λ_7 log h	$H'\lambda_8$ beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log $[10^6 h-1]$ Mittelwerth
—	(3) **6288·89** 3·798194 3·673255	(4) **5610·80** 3·749025 3·673304		(1) **5181·54** 3·710248 3·673264				4712·75 3·673274	212·190 2·326726
—	(3·4) **6296·90** 3·799127 3·674188	(1) **5622·89** 3·749960 3·674239	(1) **5318·18** 3·725355 3·674202	(2·3) **5142·84** 3·711203 3·674219		(2·3) **4968·44** 3·696220 3·674226		4722·96 3·674215	211·731 2·325785
—	(1·2) **6300·75** 3·799392 3·674454	(2·3) **5625·80** 3·750184 3·674464			(3) **5040·91** 3·702509 3·674480			4725·69 3·674466	211·609 2·325534
—	(4) **6328·87** 3·800983 3·676044	(1) **5646·41** 3·751772 3·676052	(2·3) **5335·87** 3·727205 3·676053	(1) **5164·59** 3·713036 3·676052		(1·2) **4989·58** 3·698060 3·676065		4743·00 3·676053	210·837 2·323947
—	(1·2) **6337·60** 3·801925 3·676986	(2) **5658·57** 3·752707 3·676986			(1·2) **5069·58** 3·704968 3·676939			4753·03 3·676970	210·392 2·323030

—	(1·2) **6394·32** 3·805794 3·680856			(2) **5221·66** 3·717809 3·680825			(2) **4995·80** 3·698605 3·680876	4795·70 3·680852	208·520 2·319148
—	(1·2) **6422·67** 3·807716 3·682777	(4) **5784·77** 3·758516 3·682795	(4) **5419·08** 3·733922 3·682769			(3·4) **5067·46** 3·704790 3·682796		4817·08 3·682784	207·594 2·317216
—	—	(1) **5789·55** 3·758878 3·683157			(2·3) **5142·84** 3·711203 3·683174	(1·2) **5071·82** 3·705164 3·683170		4821·33 3·683167	207·412 2·316833
—	—	(3·4) **5756·42** 3·760153 3·684432		(3) **5265·78** 3·721463 3·684479				4835·66 3·684455	206·797 2·315545
—	—	(1) **5772·02** 3·761328 3·685597	(1) **5453·96** 3·736712 3·685559					4848·17 3·685578	206·263 2·314422
—	—	(4) **5778·85** 3·761466 3·685745	(1) **5456·18** 3·736889 3·685736					4849·98 3·685741	206·186 2·314259

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob, log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	(4) **5784·49** 3·762265 3·686544		(3) **5290·78** 3·723520 3·686536			(2) **5061·22** 3·704255 3·686526	4858·87 3·686536	205·809 2·313464
—	—	(1) **5797·80** 3·763263 3·687543		(4) **5302·64** 3·724492 3·687509		(1·2) **5122·56** 3·709487 3·687493		4869·84 3·687515	205·346 2·312485
—	—	(1) **5803·10** 3·763660 3·687939		(2) **5308·38** 3·724962 3·687978				4874·82 3·687959	205·136 2·312041
—	—	(1) **5816·10** 3·764632 3·688911		(1) **5319·60** 3·725879 3·688895				4885·43 3·688903	204·690 2·311097
—	—	(3) **5818·82** 3·764835 3·689114	(4) **5498·45** 3·740240 3·689088		(2) **5213·67** 3·717144 3·689115			4887·71 3·689106	204·595 2·310894

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
—	—	(2·3) **5882·84** 3·765843 3·690122			(2) **5225·43** 3·718122 3·690093	(2) **5158·86** 3·712133 3·690138		4899·12 3·690118	204·118 2·309882
—	—	(4) **5835·45** 3·766074 3·690354	(1) **5514·82** 3·741492 3·690339		(2) **5228·05** 3·718340 3·690311	(1) **5156·25** 3·712334 3·690340		4901·58 3·690336	204·016 2·309664
—	—	(2) **5850·96** 3·767227 3·691506	(1) **5529·04** 3·742650 3·691497					4914·75 3·691502	203·469 2·308498
—	—	(4) **5871·88** 3·768740 3·693019			(2) **5260·94** 3·721063 3·693035			4932·04 3·693027	202·756 2·306973
—	—	(6) **5888·52** 3·769637 3·693917			(3) **5272·00** 3·721975 3·693947	(2) **5198·93** 3·715914 3·693920		4942·28 3·693928	202·336 2·306072
—	—	(6) **5887·87** 3·769958 3·694238	(1) **5563·51** 3·745349 3·694196					4945·57 3·694217	202·201 2·305783

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	(1·2) **5893·36** 3·770363 3·694642		(1) **5390·51** 3·731630 3·694646			(1) **5156·25** 3·712334 3·694605	4950·30 3·694631	202·008 2·305369
—	—	(1) **5895·41** 3·770514 3·694793	(1·2) **5571·25** 3·745953 3·694800	(1) **5391·67** 3·731723 3·694740				4951·97 3·694778	201·940 2·305222
—	—	(1) **5897·50** 3·770668 3·694947	(1·2) **5573·11** 3·746098 3·694945	(1) **5394·15** 3·731923 3·694939				4953·86 3·694944	201·863 2·305056
—	—	(1) **5904·66** 3·771195 3·695474		(2) **5400·48** 3·732432 3·695449	(3) **5290·78** 3·723520 3·695491			4959·88 3·695471	201·618 2·304529
—	—	(2·3) **5909·02** 3·771516 3·695795		(1) **5404·50** 3·732756 3·695772			(1) **5170·88** 3·713564 3·695836	4963·64 3·695801	201·465 2·304199

—	—	(1) **5911·82** 3·771685 3·695964		(1) **5406·26** 3·732897 3·695913				4965·22 3·695939	201·401 2·304061
—	—	(4) **5915·60** 3·771999 3·696278	(1·2) **5590·25** 3·747431 3·696279					4969·11 3·696278	201·243 2·303722
—	—	(4) **5924·17** 3·772628 3·696907	(3) **5598·55** 3·748076 3·696923	(4) **5419·08** 3·733922 3·696938	(2) **5308·88** 3·724962 3·696933			4976·61 3·696934	200·940 2·303066
—	—	(5) **5930·77** 3·773111 3·697390		(3·4) **5425·00** 3·734400 3·697416			(1) **5190·09** 3·715175 3·697446	4982·16 3·697417	200·716 2·302583
—	—	(5) **5987·91** 3·773634 3·697913	(4) **5610·80** 3·749025 3·697872				(3·4) **5195·90** 3·715661 3·697932	4987·76 3·697906	200·491 2·302094
—	—	(1) **5941·15** 3·773871 3·698150		(3·4) **5433·83** 3·735106 3·698122				4990·41 3·698136	200·384 2·301864

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth $\log [10^6 h-1]$ Mittelwerth
—	—	(3·4) **5946·80** 3·774283 3·698563	(1·2) **5619·05** 3·749663 3·698510	(1) **5438·98** 3·735518 3·698534				4995·00 3·698536	200·200 2·301464
—	—	(4) **5949·15** 3·774455 3·698734	(1) **5621·24** 3·749832 3·698680			(2) **5256·23** 3·720674 3·698680		4996·87 3·698698	200·125 2·301302
—	—	(1) **5955·47** 3·774916 3·699195			(2·3) **5335·87** 3·727205 3·699177			5002·49 3·699186	199·901 2·300814
—	—	(3·4) **5959·00** 3·775173 3·699453	(1) **5630·97** 3·750583 3·699431			(3) **5265·78** 3·721463 3·699468	(2) **5213·67** 3·717144 3·699415	5005·43 3·699442	199·783 2·300558
—	—	(3) **5962·62** 3·775437 3·699716		(1) **5453·96** 3·736712 3·699728	(1) **5348·17** 3·727799 3·699770			5008·85 3·699738	199·646 2·300262

—	—	(5) **5974·87** 3·776328 3·700608	(1) **5646·41** 3·751772 3·700620	(1) **5464·80** 3·737535 3·700551			(2) **5228·05** 3·718340 3·700611	5018·77 3·700597	199·252 2·299403
—	—	(3) **5988·42** 3·777312 3·701592	(2) **5658·57** 3·752707 3·701554		(2·3) **5365·00** 3·729570 3·701541	(3) **5290·78** 3·723520 3·701525		5029·83 3·701553	198·814 2·298447
—	—	(3) **5989·91** 3·777420 3·701700	(2·3) **5660·80** 3·752878 3·701725					5031·67 3·701712	198·741 2·298288
—	—	(3) **5991·95** 3·777568 3·701848	(1) **5662·46** 3·753005 3·701853	(4) **5480·04** 3·738784 3·701800				5033·08 3·701834	198·686 2·298166
—	—	(3·4) **6002·25** 3·778314 3·702593	(2) **5671·88** 3·753727 3·702575					5041·78 3·702584	198·343 2·297416
—	—	(1) **6004·24** 3·778458 3·702737	(1) **5678·62** 3·753860 3·702708					5043·39 3·702723	198·279 2·297277

$H'\lambda_1$ beob. log λ_1 log h	$H'\lambda_2$ beob. log λ_2 log h	$H'\lambda_3$ beob. log λ_3 log h	$H'\lambda_4$ beob. log λ_4 log h	$H'\lambda_5$ beob. log λ_5 log h	$H'\lambda_6$ beob. log λ_6 log h	$H'\lambda_7$ beob. log λ_7 log h	$H'\lambda_8$ beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	10^6h-1 Mittelwerth log $[10^6h-1]$ Mittelwerth
—	—	(1) **6006·40** 3·778614 3·702894	(1) **5675·86** 3·753993 3·702841	(1) **5493·07** 3·739815 3·702831				5044·93 3·702855	198·219 2·297145
—	—	(1) **6011·02** 3·778948 3·703227		(4) **5498·45** 3·740240 3·703257	(2) **5386·05** 3·731270 3·703242			5049·42 3·703242	198·042 2·296758
—	—	(6) **6017·46** 3·779413 3·703692		(4) **5504·50** 3·740718 3·703734	(1) **5391·67** 3·731723 3·703695	(2) **5317·28** 3·725690 3·703695	(3) **5265·78** 3·721463 3·703734	5054·87 3·703710	197·829 2·296290
—	—	(4) **6020·43** 3·779628 3·703907		(1) **5506·78** 3·740898 3·703914	(1) **5394·15** 3·731923 3·703894	(1) **5319·60** 3·725879 3·703885		5057·08 3·703900	197·742 2·296100
—	—	(4) **6027·21** 3·780116 3·704396	(1·2) **5696·09** 3·755577 3·704424		(2) **5400·48** 3·732432 3·704404			5063·00 3·704408	197·511 2·295592

·	—	(1·2) **6040·28** 3·781054 3·705333	(1) **5708·14** 3·756495 3·705342					5073·85 3·705337	197·089 2·294663
—	—	(1·2) **6044·44** 3·781356 3·705635	(2) **5711·88** 3·756775 3·705623	(1) **5529·04** 3·742650 3·705666				5077·40 3·705641	196·951 2·294359
—	—	(2·3) **6047·24** 3·781557 3·705837	(1·2) **5714·17** 3·756953 3·705801			(1) **5843·17** 3·727799 3·705805	(3) **5290·78** 3·723520 3·705791	5079·35 3·705808	196·875 2·294192
—	—	(3) **6062·88** 3·782679 3·706958	(4) **5729·85** 3·758143 3·706991					5093·01 3·706975	196·347 2·293025
—	—	(3) **6066·82** ‖ 3·782961 3·707240	(1·2) **5733·80** 3·758405 3·707252				(2) **5308·38** 3·724962 3·707233	5096·15 3·707242	196·227 2·292758
—	—	(5) **6069·56** 3·783157 3·707436		(2·3) **5551·45** 3·744406 3·707423	(1) **5488·98** 3·735518 3·707489			5098·58 3·707449	196·133 2·292551

‖ doppelt.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	(3) **6078·82** 3·783462 3·707741	(1) **5739·55** 3·758878 3·707725					5101·92 3·707733	196·005 2·292267
—	—	(1) **6078·41** 3·783790 3·708069			(1) **5445·85** 3·736066 3·708037			5105·67 3·708053	195·860 2·291947
—	—	(5) **6080·00** 3·783904 3·708183		(1) **5560·85** 3·745141 3·708158		(2) **5372·59** 3·730184 3·708199	(1) **5319·60** 3·725879 3·708150	5107·08 3·708173	195·807 2·291827
—	—	(1) **6083·85** ‖ n. 3·784179 3·708458			(1·2) **5451·45** 3·736512 3·708483			5110·58 3·708471	195·672 2·291529
—	—	(3·4) **6090·00** 3·784617 3·708897			(1) **5456·18** 3·736889 3·708860			5115·38 3·708878	195·489 2·291122

—	—	(1) **6098·00** 3·784831 3·709111		(1·2) **5578·11** 3·746098 3·709114	**5459·90** Hg? 3·737185 3·709156		(1) **5331·04** 3·726812 3·709083	5118·18 3·709116	195·382 2·290884
—	—	(4) **6095·20** 3·784988 3·709267	(3·4) **5759**·35 3·760373 3·709221			(2) **5386·05** 3·731270 3·709276		5119·82 3·709255	195·319 2·290745
—	—	(2) **6097·66** 3·785163 3·709443	(1) **5761·94** 3·760569 3·709416			(4) **5387·53** 3·731390 3·709395	(2·3) **5335·87** 3·727205 3·709476	5121·92 3·709433	195·239 2·290567
—	—	(1) **6107·53** 3·785866 3·710145	(1) **5772·02** 3·761328 3·710175			(1) **5397·59** 3·732200 3·710206.		5130·68 3·710175	194·906 2·289825
—	—	(1) **6112·04** 3·786186 3·710465		(1·2) **5590·25** 3·747431 3·710448		(2) **5400·48** 3·732432 3·710438		5133·93 3·710450	194·782 2·289550

‖ doppelt.
n. = neblig.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth $\log [10^6 h-1]$ Mittelwerth
—	—	(6) **6120·98** 3·786821 3·711100	(4) **5784·49** 3·762265 3·711112	(3) **5598·55** 3·748076 3·711092		(1) **5408·18** 3·733051 3·711057	(1) **5355·78** 3·728823 3·711094	5141·51 3·711091	194·495 2·288909
—	—	(6) **6134·45** 3·787776 3·712055	(1) **5797·80** 3·763263 3·712111	(4) **5610·80** 3·749025 3·712041				5153·10 3·712069	194·058 2·287931
—	—	(1) **6138·80** 3·788084 3·712363		(1) **5615·33** 3·749375 3·712392		(3·4) **5425·00** 3·734400 3·712405		5156·88 3·712387	193·916 2·287613
—	—	(1) **6140·68** 3·788217 3·712496	(1) **5803·10** 3·763660 3·712508					5158·24 3·712502	193·864 2·287498
—	—	(1·2) **6143·33** 3·788404 3·712683		(1·2) **5619·05** 3·749663 3·712679	(4) **5504·50** 3·740718 3·712689	(1) **5427·84** 3·734627 3·712633		5160·25 3·712671	193·789 2·287329

—	—	(1·2) **6145·70** 3·788571 3·712851		(1) **5621·24** 3·749832 3·712849	(1) **5506·78** 3·740898 3·712869	(1) **5429·96** 3·734797 3·712802		5162·29 3·712843	193·712 2·287157
—	—	(1·2) **6150·74** 3·788927 3·713207	(6) **5812·00** 3·764326 3·713173	(2·3) **5625·80** 3·750184 3·713191				5166·42 3·713190	193·557 2·286810
—	—	(1·2) **6152·65** 3·789062 3·713342	(3) **5814·48** 3·764511 3·713358					5168·33 3·713350	193·486 2·286650
—	—	(2) **6154·94** 3·789224 3·713503	(1) **5816·10** 3·764632 3·713479	(2·3) **5629·30** 3·750454 3·713471	(1) **5514·32** 3·741492 3·713463	(1) **5438·98** 3·735517 3·713523	(2) **5386·05** 3·731270 3·713542	5170·08 3·713497	193·421 2·286503
—	—	(1·2) **6158·68** 3·789488 3·713767		(3) **5633·43** 3·750773 3·713789				5173·42 3·713778	193·295 2·286222
—	—	(3·4) **6161·22** 3·789667 3·713946	(3·4) **5822·00** 3·765072 3·713920		(1) **5520·52** 3·741980 3·713951		(1) **5391·67** 3·731723 3·713995	5175·51 3·713953	193·218 2·286047

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	(2) **6163·95** 3·789859 3·714139			(1) **5523·04** 3·742178 3·714149			5177·78 3·714144	193·133 2·285856
—	—	(1) **6167·07** 3·790079 3·714358		(3) **5641·54** 3·751398 3·714414	(1·2) **5525·98** 3·742409 3·714380			5180·65 3·714384	193·026 2·285616
—	—	(3·4) **6173·57** 3·790536 3·714816		(1) **5646·41** 3·751772 3·714789				5185·64 3·714802	192·840 2·285198
—	—	(2) **6175·57** 3·790677 3·714956	(4) **5835·45** 3·766074 3·714922		(1) **5532·84** 3·742948 3·714919	(1) **5456·18** 3·736889 3·714894		5187·08 3·714923	192·787 2·285077
—	—	(3) **6196·14** 3·792121 3·716400			(2·3) **5551·45** 3·744406 3·716378			5204·62 3·716389	192·137 2·283611

—	—	(4) **6198·67** 3·792299 3·716578		(2) **5669·70** 3·753560 3·716576	(1·2) **5554·04** 3·744609 3·716580			5206·89 3·716578	192·053 2·283422
—	—	(1·2) **6200·76** 3·792445 3·716724	(1) **5859·32** 3·767847 3·716695	(2) **5671·88** 3·753727 3·716743			(3·4) **5425·00** 3·734400 3·716671	5208·45 3·716708	191·996 2·283292
—	—	(4) **6223·96** 3·794067 3·718346		(1·2) **5692·97** 3·755339 3·718355			(1) **5445·85** 3·736066 3·718337	5228·13 3·718346	191·273 2·281654
—	—	(1) **6269·63** 3·797242 3·721521	(4) **5924·17** 3·772627 3·721475	(4) **5734·77** 3·758516 3·721532				5266·35 3·721510	189·885 2·278490
—	—	(1) **6273·00** 3·797475 3·721755	(1) **5927·48** 3·772870 3·721718	(1) **5737·90** 3·758753 3·721769	(1) **5621·24** 3·749832 3·721803			5269·40 3·721761	189·775 2·278239
—	—	(3) **6283·39** 3·798194 3·722473	(5) **5937·91** 3·773634 3·722481		(2·3) **5629·80** 3·750454 3·722426			5277·88 3·722460	189·470 2·277540

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	(3·4) **6296·90** 3·799127 3·723406		(3·4) **5759·35** 3·760374 3·723390	(3) **5641·54** 3·751398 3·723369	(1) **5563·51** 3·745349 3·723355		5289·08 3·723380	189·069 2·276620
—	—	(1·2) **6300·75** 3·799392 3·723672			(1) **5645·17** 3·751677 3·723648			5292·49 3·723660	188·947 2·276340
—	—	(4) **6323·87** 3·800983 3·725262		(4) **5784·49** 3·762265 3·725282	(2) **5666·37** 3·753305 3·725276		(1) **5532·84** 3·742948 3·725219	5312·02 3·725260	188·252 2·274740
—	—	(1·2) **6337·60** 3·801925 3·726204	(3) **5988·42** 3·777312 3·726160					5323·31 3·726182	187·853 2·273818
—	—	(1·2) **6394·32** 3·805794 3·730074	(1·2) **6042·30** 3·781202 3·730050	(2) **5848·61** 3·767053 3·730069	(4) **5729·85** 3·758143 3·730115		(3·4) **5595·65** 3·747851 3·730122	5371·38 3·730086	186·172 2·269914

—	—	(1·2) **6422·67** 3·807716 3·731995	(5) **6069·56** 3·783157 3·732005	[1]		(1) **5675·86** 3·753993 3·731999	[2]	5395·10 3·732000	185·353 2·268000
—	—	—	(3) **6073·82** 3·783462 3·732309		(3·4) **5759·85** 3·760374 3·732345			5399·17 3·732327	185·214 2·267673
—	—	—	(1) **6078·41** 3·783790 3·732638	(6) **5883·52** 3·769637 3·732654		[3]		5403·13 3·732646	185·078 2·267354
—	—	—	(3·4) **6090·00** 3·784617 3·733465		(4) **5778·85** 3·761466 3·733437			5413·16 3·733451	184·735 2·266549
—	—	—	(1) **6093·00** 3·784831 3·733679	(1) **5897·50** 3·770668 3·733684			(3) **5641·54** 3·751398 3·733669	5415·98 3·733677	184·639 2·266323

[1] Hasselberg, 1883: 5875·45, falls dieses um etwa 0·8 zu gross ist.
[2] Hasselberg, 1883: 5619·05, falls dieses um etwa 0·8 zu klein ist.
[3] Hasselberg, 1883: 5683·09, falls dieses um etwa 0·7 zu klein ist.

$H'\lambda_1$ beob. $\log \lambda_1$ $\log h$	$H'\lambda_2$ beob. $\log \lambda_2$ $\log h$	$H'\lambda_3$ beob. $\log \lambda_3$ $\log h$	$H'\lambda_4$ beob. $\log \lambda_4$ $\log h$	$H'\lambda_5$ beob. $\log \lambda_5$ $\log h$	$H'\lambda_6$ beob. $\log \lambda_6$ $\log h$	$H'\lambda_7$ beob. $\log \lambda_7$ $\log h$	$H'\lambda_8$ beob. $\log \lambda_8$ $\log h$	h Mittelwerth $\log h$ Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth $\log [10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	—	(1) **6107·53** 3·785866 3·734713	(1) **5911·82** 3·771685 3·734701	(2) **5790 52** 3·762718 3·734689		(3) **5654·61** 3·752403 3·734674	5428·68 3·734694	184·207 2·265306
—	—	—	(1) **6112·04** 3·786186 3·735034	(4) **5915·60** 3·771999 3·735015	(1) **5795·17** 3·763066 3·735037		—	5432·86 3·735029	184 065 2·264971
—	—	—	(6) **6120·08** 3·786821 3·735669	(4) **5924·17** 3·772628 3·735644	(1) **5803·1** 3·763660 3·735631			5440·61 3·735648	183·803 2·264352
—	—	—	(6) **6134·45** 3·787776 3·736623	(5) **5937·91** 3·773634 3·736650	(1) **5816·10** 3 764632 3·736603			5452·87 3·736625	183·389 2·263375
—	—	—	(1) **6138·80** 3·788083 3·736931	(1) **5941·15** 3·773871 3·736887		(1) **5739·55** 3·758878 3·736884	(3·4) **5683·09** 3·754585 3·736856	5456·19 3·736889	183·278 2·263111

—	—	—	(1) **6140·68** 3·788216 3·737064	(1) **5942·86** 3·773996 3 737012	(3·4) **5822·00** 3·765072 3·737044			5458·08 3·737040	183·215 2·262960
—	—	—	(1·2) **6150·74** 3·788927 3·737775		(2·3) **5832·84** 3·765843 3·737814		[2]	5467·57 3·737795	182·896 2·262205
—	—	—	(1·2) **6152·65** 3·789062 3·737910	(1) **5955·47** 3·774916 3·737932				5469·16 3·737921	182·843 2·262079
—	—	—	(2) **6154·94** 3·789224 3·738071		(4) **5835·45** 3·766074 3·738046		(1·2) **5699·34** 3·755825 3·738096	5471·05 3·738071	182·780 2 261929
—	—	—	(2) **6163·95** 3·789859 3·738707	(3·4) **5966·57** 3·775725 3·738741			(1) **5708·14** 3·756495 3·738766	5479·46 3·738738	182·500 2·261262

[1] Hasselberg, 1883: 5658·57, falls dieses um etwa 0·6 zu klein ist.
[2] Hasselberg, 1883: 5696·09, falls dieses um etwa 0·7 zu gross sein sollte.

H'λ_1 beob. log λ_1 log h	H'λ_2 beob. log λ_2 log h	H'λ_3 beob. log λ_3 log h	H'λ_4 beob. log λ_4 log h	H'λ_5 beob. log λ_5 log h	H'λ_6 beob. log λ_6 log h	H'λ_7 beob. log λ_7 log h	H'λ_8 beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h-1$ Mittelwerth log $[10^6 h-1]$ Mittelwerth
—	—	—	(2) **6167·07** 3·790079 3·738926	(3) **5969·15** 3·775913 3·738929	(1) **5846·84** 3·766921 3·738893			5481·71 3·738916	182·425 2·261084
—	—	—	(3·4) **6178·57** 3·790536 3·739384	(5) **5974·87** 3·776328 3·739345		(1) **5772·02** 3·761328 3·739334		5487·24 3·739354	182·241 2·260646
—	—	—	(3) **6196·14** 3·792121 3·740969	(1) **5997·38** 3·777962 3·740978	(1) **5875·45** 3·769041 3·741012	1	2	5507·90 3·740986	181·557 2·259014
—	—	—	(1·2) **6200·76** 3·792445 3·741292	(3·4) **6002·25** 3·778314 3·741330				5512·03 3·741311	181·421 2·258689
—	—	—	(1) **6232·09** 3·794634 3·743481		(2·3) **5909·02** 3·771516 3·743487			5539·67 3·743484	180·516 2·256516

—	—	—	(3·4) **6296·90** 3·799127 3·747974	(4) **6095·20** 3·784988 3·748004		(6) **5887·87** 3·769958 3·747964	(2·3) **5880·58** 3·765708 3·747979	5597·44 3·747989	178·653 2·252011
—	—	—	(4) **6323·87** 3·800983 3·749830	(6) **6120·98** 3·786821 3·749837				5621·26 3·749834	177·896 2·250166
—	—	—	(1·2) **6337·60** 3·801925 3·750772	(6) **6134·45** 3·787776 3·750792			(4) **5868·76** 3·768546 3·750818	5633·73 3·750794	177·503 2·249206
—	—	—	(1) **6358·54** 3·803357 3·752205	(2) **6154·94** 3·789224 3·752240			(6) **5887·87** 3·769958 3·752229	5652·30 3·752225	176·919 2·247775
—	—	—	(1·2) **6394·32** 3·805794 3·754642		(3) **6062·88** 3·782679 3·754650		[3]	5683·90 3·754646	175·936 2·245354

[1] Hasselberg, 1883: 5793·33, falls dieses um etwa 0·7 zu klein sein sollte.
[2] Hasselberg, 1883: 5737·90, falls dieses um etwa 0·5 zu gross sein sollte.
[3] Hasselberg, 1883: 5920·09, falls dieses um etwa 0·6 zu klein sein sollte.

$H'\lambda_1$ beob. log λ_1 log h	$H'\lambda_2$ beob. log λ_2 log h	$H'\lambda_3$ beob. log λ_3 log h	$H'\lambda_4$ beob. log λ_4 log h	$H'\lambda_5$ beob. log λ_5 log h	$H'\lambda_6$ beob. log λ_6 log h	$H'\lambda_7$ beob. log λ_7 log h	$H'\lambda_8$ beob. log λ_8 log h	h Mittelwerth log h Mittelwerth	$10^6 h^{-1}$ Mittelwerth log $[10^6 h^{-1}]$ Mittelwerth
—	—	—	(1·2) **6422·67** 3·807716 3·756563		(3·4) **6090·00** 3·784617 3·756589		(3·4) **5946·80** 3·774283 3·756555	5709·11 3·756569	175·159 2·243431
—	—	—	—	(3) **6283·39** 3·798194 3·761210	(2) **6154·94** 3·789224 3·761195	(5) **6069·56** 3·783157 3·761163	(1) **6011·02** ‖ 3·778948 3·761219	5770·28 3·761197	173·302 2·238803
—	—	—	—	(3·4) **6296·90** 3·799127 3·762143	(2·3) **6169·46** 3·790247 3·762219	(1) **6083·85** n. ‖ 3·784178 3·762184		5783·38 3·762182	172·909 2·237818
—	—	—	—	(1·2) **6300·75** 3·799392 3·762409			(4) **6027·21** 3·780116 3·762387	5786·26 3·762398	172·823 2·237602

—	—	—	—	(1·2) 6337·60 3·801925 3·764941			(3) 6062·88 3·782679 3·764950	5820·30 3·764946	171·812 2·235054
—	—	—	—	(1) 6358·54 3·803357 3·766374		(1·2) 6143·33 3·788404 3·766410		5839·71 3·766392	171·241 2·233608

n. = neblig.
‖ doppelt.

Hilfstafel 1.

$\log\left(1-\frac{4}{3^2}\right)$ $1-\frac{4}{3^2}=$ $=5/9$	$\log\left(1-\frac{4}{4^2}\right)$ $1-\frac{4}{4^2}=$ $=3/4$	$\log\left(1-\frac{4}{5^2}\right)$ $1-\frac{4}{5^2}=$ $=21/25$	$\log\left(1-\frac{4}{6^2}\right)$ $1-\frac{4}{6^2}=$ $=8/9$	$\log\left(1-\frac{4}{7^2}\right)$ $1-\frac{4}{7^2}=$ $=45/49$	$\log\left(1-\frac{4}{8^2}\right)$ $1-\frac{4}{8^2}=$ $=15/16$	$\log\left(1-\frac{4}{9^2}\right)$ $1-\frac{4}{9^2}=$ $=77/81$	$\log\left(1-\frac{4}{10^2}\right)$ $1-\left(\frac{4}{10^2}\right)$ $=24/25$
9·7447275	9·8750612	9·9242793	9·9488475	9·9630164	9·9719713	9·9780057	9·9822712
0·5555555	0·7500000	0·8400000	0·8888889	0·9183672	0·9375000	0·9506172	0·9600000

$\log\left(1-\frac{4}{11^2}\right)$ $1-\frac{4}{11^2}=$ $=117/121$	$\log\left(1-\frac{4}{12^2}\right)$ $1-\frac{4}{12^2}=$ $=35/36$	$\log\left(1-\frac{4}{13^2}\right)$ $1-\frac{4}{13^2}=$ $=165/169$	$\log\left(1-\frac{4}{14^2}\right)$ $1-\frac{4}{14^2}=$ $=48/49$	$\log\left(1-\frac{4}{15^2}\right)$ $1-\frac{4}{15^2}=$ $=221/225$	$\log\left(1-\frac{4}{16^2}\right)$ $1-\frac{4}{16^2}=$ $=63/64$	$\log\left(1-\frac{4}{17^2}\right)$ $1-\frac{4}{17^2}=$ $=285/289$	$\log\left(1-\frac{4}{18^2}\right)$ $1-\frac{4}{18^2}=$ $=80/81$
9·9854005	9·9877655	9·9895972	9·9910451	9·9922098	9·9931605	9·9939477	9·9946050
0·9669422	0·9722220	0·9763312	0·9795919	0·9822222	0·9843647	0·9861600	0·9876542

Hilfstafel 1*a*.

$\log\left(1-\frac{4}{3^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{3^2}\right)^{-1}=$ $=9/5$	$\log\left(1-\frac{4}{4^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{4^2}\right)^{-1}=$ $=4/3$	$\log\left(1-\frac{4}{5^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{5^2}\right)^{-1}=$ $=25/21$	$\log\left(1-\frac{4}{6^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{6^2}\right)^{-1}=$ $=9/8$	$\log\left(1-\frac{4}{7^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{7^2}\right)^{-1}=$ $=49/45$	$\log\left(1-\frac{4}{8^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{8^2}\right)^{-1}=$ $=16/15$	$\log\left(1-\frac{4}{9^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{9^2}\right)^{-1}=$ $=81/77$	$\log\left(1-\frac{4}{10^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{10^2}\right)^{-1}=$ $=25/24$
0·2552725	0·1249388	0·0757207	0·0511525	0·0369836	0·0280287	0·0219943	0·0177288
1·800000	1·333333	1·190476	1·125000	1·088889	1·066667	1·051948	1·041667

$\log\left(1-\frac{4}{11^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{11^2}\right)^{-1}=$ $=121/117$	$\log\left(1-\frac{4}{12^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{12^2}\right)^{-1}=$ $=36/35$	$\log\left(1-\frac{4}{13^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{13^2}\right)^{-1}=$ $=169/165$	$\log\left(1-\frac{4}{14^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{14^2}\right)^{-1}=$ $=49/48$	$\log\left(1-\frac{4}{15^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{15^2}\right)^{-1}=$ $=225/221$	$\log\left(1-\frac{4}{16^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{16^2}\right)^{-1}=$ $=64/63$	$\log\left(1-\frac{4}{17^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{17^2}\right)^{-1}=$ $=289/285$	$\log\left(1-\frac{4}{18^2}\right)^{-1}$ $\left(1-\frac{4}{18^2}\right)^{-1}=$ $=81/80$
0·0145995	0·0122345	0·0104028	0·0089549	0·0077902	0·0068395	0·0060529	0·0053950
1·034188	1·028572	1·024242	1·020834	1·018100	1·015873	1·014035	1·012500

$$\frac{1}{\lambda_n}=\frac{1}{h}\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right],\quad \lambda_n=h\left[1-\frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1}=h\cdot\frac{(n+2)^2}{n(n+4)}.$$

Übersicht einiger besonders einfacher Verhältnisse verschiedener Glieder einer und derselben Balmer'schen Reihe.

$$\lambda_n = h\left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1} = h \, . \, \frac{(n+2)^2}{n(n+4)} \qquad (n = 1, 2, 3, 4 \ldots)$$

$\lambda_1 : \lambda_2 = 27 : 20$; $\lambda_1 : \lambda_4 = 8 : 5$; $\lambda_1 : \lambda_5 = 81 : 49$

$\lambda_2 : \lambda_3 = 28 : 25$; $\lambda_2 : \lambda_4 = 32 : 27$; $\lambda_2 : \lambda_5 = 60 : 49$; $\lambda_2 : \lambda_6 = 5 : 4$; $\lambda_2 : \lambda_{10} = 35 : 27$

$\lambda_3 : \lambda_8 = 8 : 7$

$\lambda_4 : \lambda_8 = 27 : 25$; $\lambda_4 : \lambda_7 = 77 : 72$; $\lambda_4 : \lambda_{10} = 35 : 32$;

$\lambda_5 : \lambda_6 = 49 : 48$

$\lambda_6 : \lambda_{10} = 28 : 27$

$\lambda_7 : \lambda_{10} = 45 : 44$

Hilfstafel 2.

Δh	$\Delta\lambda_1$	$\Delta\lambda_2$	$\Delta\lambda_3$	$\Delta\lambda_4$	$\Delta\lambda_5$	$\Delta\lambda_6$	$\Delta\lambda_7$	$\Delta\lambda_8$
0·1	0·180	0·133	0·119	0·112	0·109	0·107	0·105	0·104
0·2	0·360	0·267	0·238	0·225	0·218	0·213	0·210	0·208
0·3	0·540	0·400	0·357	0·337	0·326	0·320	0·315	0·312
0·4	0·720	0·533	0·476	0·450	0·435	0·427	0·421	0·417
0·5	0·900	0·667	0·595	0·562	0·544	0·533	0·526	0·521
0·6	1·080	0·800	0·714	0·675	0·653	0·640	0·631	0·625
0·7	1·260	0·933	0·833	0·787	0·762	0·747	0·736	0·729
0·8	1·440	1·067	0·952	0·900	0·871	0·853	0·841	0·833
0·9	1·620	1·200	1·071	1·012	0·980	0·960	0·946	0·937
0·01	0·018	0·013	0·012	0·011	0·011	0·011	0·010	0·010
0·02	0·036	0·027	0·024	0·022	0·022	0·021	0·021	0·021
0·03	0·054	0·040	0·036	0·034	0·033	0·032	0·031	0·031
0·04	0·072	0·053	0·048	0·045	0·043	0·043	0·042	0·042
0·05	0·090	0·067	0·059	0·056	0·054	0·053	0·053	0·052
0·06	0·108	0·080	0·071	0·067	0·065	0 064	0·063	0·062
0·07	0·126	0·093	0·083	0·079	0·076	0·075	0·074	0·073
0·08	0·144	0·107	0·095	0·090	0·087	0·085	0·084	0·083
0·09	0·162	0·120	0·107	0·101	0·098	0·096	0·095	0·094

$$\Delta\lambda_n = \left[1 - \frac{4}{(n+2)^2}\right]^{-1} . \Delta h$$

$n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 \ldots .$

Δk	$\Delta\lambda_9$	$\Delta\lambda_{10}$	$\Delta\lambda_{11}$	$\Delta\lambda_{12}$	$\Delta\lambda_{13}$	$\Delta\lambda_{14}$	$\Delta\lambda_{15}$	$\Delta\lambda_{16}$
0·1	0·103	0·103	0·102	0·102	0·102	0·101	0·101	0·101
0·2	0·207	0·206	0·205	0·204	0·204	0·203	0·203	0·202
0·3	0·310	0·308	0·307	0·306	0·305	0·305	0·304	0·304
0·4	0·414	0·411	0·410	0·408	0·407	0·406	0·406	0·405
0·5	0·517	0·514	0·512	0·510	0·509	0·508	0·507	0·506
0·6	0·620	0·617	0·614	0·612	0·611	0·609	0·608	0·607
0·7	0·724	0·720	0·717	0·714	0·713	0·711	0·710	0·709
0·8	0·827	0·823	0·819	0·817	0·814	0·813	0·811	0·810
0·9	0·931	0·926	0·922	0·919	0·916	0·914	0·913	0·911
0·01	0·010	0·010	0·010	0·010	0·010	0·010	0·010	0·010
0·02	0·021	0·021	0·020	0·020	0·020	0·020	0·020	0·020
0·03	0·031	0·031	0·031	0·031	0·030	0·030	0·030	0·030
0·04	0·041	0·041	0·041	0·041	0·041	0·041	0·040	0·040
0·05	0·052	0·051	0·051	0·051	0·051	0·051	0·051	0·051
0·06	0·062	0·062	0·061	0·061	0·061	0·061	0·061	0·061
0·07	0·072	0·072	0·072	0·071	0·071	0·071	0·071	0·071
0·08	0·083	0·082	0·082	0·082	0·081	0·081	0·081	0·081
0·09	0·093	0·092	0·092	0·092	0·092	0·091	0·091	0·091

Über die Oxydation von bisecundärem Pentaäthylphloroglucin durch den Luftsauerstoff

von

Carl Ulrich.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Herzig und Zeisel[1] haben gelegentlich ihrer Untersuchungen über die äthylirten Phloroglucine beobachtet, dass das Pentaäthylphloroglucin schon durch den Sauerstoff der Luft eine tiefgreifende Veränderung erfährt, die sich äusserlich durch das Auftreten einer rothgelben Färbung und weiterhin durch das Zerfliessen der krystallinischen Verbindung und durch die Bildung von sauer riechenden Substanzen kundgibt. Dieses Verhalten des Pentaäthylphloroglucins ist umso bemerkenswerther, als das Tetraäthylphloroglucin dem freien Sauerstoffe gegenüber sich vollständig unveränderlich erwiesen hat. Ähnliche Beobachtungen hat Spitzer[2] bezüglich des Pentamethylphloroglucins gemacht und auch eingehender verfolgt. Diese nicht vorauszusehende Eigenschaft der freiwilligen Oxydation habe ich im Einverständnisse mit Herzig und Zeisel zum Gegenstande der vorliegenden Untersuchung gemacht.

Es hat sich herausgestellt, dass die Oxydation des Pentaäthylphloroglucins ganz analog verläuft, wie die des Pentamethylphloroglucins. So wie dieses Letztere in Essigsäure, Kohlensäure und symmetrisches Tetramethylaceton gespalten wird, habe ich Propionsäure, Kohlensäure und Tetraäthylaceton

[1] Monatsheft für Chemie, 1888.
[2] Monatsheft für Chemie, 1890, 117.

erhalten; ausserdem ist es mir gelungen, die Bildung einer kleinen Menge von Diäthylmalonsäure nachzuweisen.

Für das Pentaäthylphloroglucin ist nach den Untersuchungen von Herzig und Zeisel kaum eine andere Constitution denkbar, als die durch die Formel

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
(C_2H_5)_2C & & C(C_2H_5)_2 \\
HOC & & CO \\
 & C & \\
 & C_2H_5 &
\end{array}
$$

ausgedrückte.

Es ist naheliegend anzunehmen, dass der Sauerstoff sich zunächst an der Stelle der doppelten Bindung im Molekül anlagert und eine Sprengung derselben bewirkt; dazu genügen zwei Atome Sauerstoff, und es würde ein Körper zurückbleiben von folgender Formel:

$$COOH—C(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—CO—CO—C_2H_5.$$

Diese Säure dürfte, da sie ein Carbonyl in der β Stellung zum Carboxyl enthält, ebensowenig beständig sein wie die freie Acetessigsäure: wie diese in Kohlensäure und Aceton, so würde die von mir supponirte Triketonsäure in CO_2 und das Triketon

$$CH(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—CO—CO—C_2H_5$$

zerfallen.

Durch die combinirte Wirkung von Wasser und Sauerstoff würde weiterhin aus dem Triketon Propionsäure und Tetraäthylacetessigsäure entstehen; letztere endlich muss durch spontanen Zerfall zur Bildung von Tetraäthylaceton und Kohlensäure Anlass geben.

$$CH(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—CO—CO—C_2H_5 + H_2O + O =$$
$$CH(C_2H_5)_2—CO—C(C_2H_5)_2—COOH + C_2H_5COOH$$

Die Entstehung der Diäthylmalonsäure aus der intermediär gebildeten Tetraäthylacetessigsäure anzunehmen, etwa im Sinne der nachfolgenden Gleichung

$$(C_2H_5)_2CH—CO—C(C_2H_5)_2—COOH + O_2 = (C_2H_5)_2CO +$$
$$COOH—C(C_2H_5)_2—COOH$$

ist nicht ohneweiters gestattet, solange nicht nachgewiesen ist, dass Acetessigsäure oder einer ihrer Ester in analoger Weise, das heisst zu Formaldehyd und Malonsäure oder einer Malonäthersäure zu zerfallen vermag. Als ganz unmöglich darf eine derartige Spaltung jedoch nicht angesehen werden; wenn auch die Acetessigsäure eines solchen Zerfalles nicht fähig sein sollte, so ist dasselbe für eine tetraalkylirte Acetessigsäure a priori nicht auszuschliessen. Wenn man die Bildung der Diäthylmalonsäure nicht in der angedeuteten Art, sondern im Sinne des nachfolgenden Schema's

$$
\begin{array}{ccc}
 & CO & \\
(C_2H_5)_2C & & C(C_2H_5)_2 \\
OC & & COH \\
 & C & \\
 & C_2H_5 &
\end{array}
+ 3\,O + 2\,H_2O =
\begin{array}{ccc}
 & & COOH \\
CH(C_2H_5)_2 & & C(C_2H_5)_2 \\
| & & | \\
COOH & & COOH \\
 & COOH & \\
 & C_2H_5 &
\end{array}
$$

erklärt, sollte man das Auftreten von Diäthylessigsäure neben Propionsäure erwarten. In der That konnten aus den flüchtigen Säuren Silbersalzfractionen erhalten werden, deren Metallgehalt auf die Gegenwart einer kohlenstoffreicheren Säure, als Propionsäure ist, hindeuten.

Die Menge dieser Säure war anscheinend sehr gering, darum ist es mir nicht gelungen, die Fractionirung bis zur vollständigen Trennung dieser vermuthlichen Capronsäure von Propionsäure durchzuführen. Grössere Mengen von Diäthylessigsäure sind auch kaum zu erwarten im Hinblicke auf die äusserst geringen Quantitäten der gebildeten Diäthylmalonsäure.

Tetraäthylaceton.

Das Pentaäthylphloroglucin wurde in Portionen von circa 12 *gr* in einen Literkolben gebracht, welcher, mit Sauerstoff gefüllt und verkorkt, theils dem zerstreuten Tageslichte, theils dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Obwohl nach zwei bis drei Tagen bereits saurer Geruch bemerkbar war, dauerte es doch 4—6 Wochen, bis die Substanz vollständig ölig wurde und beim Erkalten nicht mehr erstarrte. In diesem Zustande wurde das Gesammtproduct in Äther gelöst und im Scheidetrichter mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ausge-

schüttelt, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Diese Operation bezweckte eine Trennung der gebildeten indifferenten Körper von den sauren und dem unverändert gebliebenen Pentaäthylphloroglucin, welches als Natriumverbindung in die alkalische Lösung geht.

Die ätherische Schichte hinterliess nach dem Abdestilliren des Äthers ein röthlichgelbes Öl, welches zum grössten Theile mit Wasserdampf flüchtig war; mit dem Thermometer destillirt gab es eine Hauptfraction von 200°—205° C. (uncorr.) von deutlichem, nicht unangenehmen Geruch, welche das Tetraäthylaceton enthielt. Die Elementaranalyse gab erst befriedigende Zahlen, nachdem diese Fraction, mit methylalkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzt, nach Abdestilliren des Methylalkohols abermals mit Wasserdampf übergetrieben, von der wässerigen Schichte abgehoben und getrocknet war. Das auf diese Art erhaltene Product war auch beinahe farblos. Die Elementaranalyse ergab nunmehr:

I. 0·1762 *g* Substanz lieferten 0·4985 *g* CO_2 und 0·2044 *g* H_2O.
II. 0·1962 *g* » » 0·5595 *g* CO_2 » 0·2301 *g* H_2O.

In hundert Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{22}O$
	I.	II.	
C	77·12	77·58	77·62
H	12·88	13·03	12·96

Tetraäthylaceton geht mit Natriumbisulfit keine Verbindung ein. Das Fractioniren wurde bis 260° C. fortgesetzt, ohne dass es mehr als einige Tropfen Destillat gab. Der Destillationsrückstand war dunkler gefärbt und dicklich. Eine orientirende Analyse wies auf einen sauerstoffreicheren Körper hin. In Kali unlöslich, gibt er mit alkoholischem Kali Rothfärbung, welche für einige Orthodiketone charakteristisch ist. Mit Phenylhydrazin konnte keine krystallinische Verbindung erhalten werden; der diesbezügliche Versuch liess mich überhaupt im Zweifel, ob eine Phenylhydrazinverbindung entstand. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat wurde auch bei längerem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre kein stickstoffhaltiges Product

erhalten. Sich selbst überlassen, scheint der Körper neuerdings Sauerstoff aufzunehmen; denn nach einiger Zeit war wieder saurer Geruch bemerkbar und konnte das oben erwähnte Keton und flüchtige Fettsäure nachgewiesen werden.

Die sauren Oxydationsproducte.

Die alkalischen Flüssigkeiten, welche die bei der Oxydation gebildeten sauren Zerfallsproducte und unverändertes Pentaäthylphloroglucin enthielten, gaben beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine krystallinische Ausscheidung von Letzterem. (Das wiedergewonnene Pentaäthylphloroglucin, durch seinen Schmelzpunkt identificirt, wurde neuerdings in der angegebenen Weise oxydirt.) Das Filtrat hievon musste die Säuren enthalten. Es wurde der Destillation unterworfen und ging auch wirklich saures Destillat über. Dieses Letztere, genau neutralisirt — Phenolphtalein als Indicator — dann wieder partiell mit Schwefelsäure angesäuert und destillirt, gab in Form von wässerigem Destillat vier Fractionen, von denen weniger das Silbersalz der ersten als das der letzten Fraction auf Propionsäure stimmten.

I. Fraction: 0·1653 *g* Silbersalz lieferten 0·0969 Ag, entsprechend 58·62 % Ag.

IV. Fraction: 0·3948 *g* Silbersalz lieferten 0·2368 Ag, entsprechend 59·98% Ag, berechnet für propionsaures Silber 59·66% Ag.

Bei einer anderen Darstellung wurden auf diesem Wege als erste und zweite Fraction Säuren erhalten, deren Silbersalz beiläufig den Metallgehalt des valeriansauren und buttersauren Silbers zeigten. Ich glaube jedoch, dass hier ein Gemenge von Diäthylessigsäure und Propionsäure vorlag, war aber der geringen Menge wegen nicht im Stande, die Richtigkeit dieser Vermuthung etwa durch systematisches Umkrystallisiren dieser Salze zu erweisen. Der saure Rückstand der Destillation wurde, um zu erfahren, ob auch fixe Säuren vorhanden wären, mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieb eine krystallisirte Substanz, welche aus Wasser dann aus Benzol umkrystallisirt, gestreifte rhombische Tafeln bildete, die, auf Filtrirpapier gebracht, an der Luft kreidig wurden

und zerfielen. Dass die vorliegende Säure wirklich die vermuthete Diäthylmalonsäure war, darauf weisen sowohl die Kohlensäureabspaltung, welche bei circa 170° nahezu quantitativ vor sich ging, sowie der Schmelzpunkt 125° C. (der der Diäthylmalonsäure liegt bei 121° C.) und die Calciumbestimmung im schwerlöslichen Kalksalze der fixen Säure hin. Allerdings musste die Kohlensäureabspaltung, sowie die Analyse des Calciumsalzes mit einer geringeren Menge ausgeführt werden als zur vollständigen Sicherstellung meiner Folgerung wünschenswerth war.

0·0339 *g* Calciumsalz lieferten 0·0097 *g* CaO.

In hundert Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ca....	20·43	20·20

Oxydation mit Kaliumpermanganat.

In Erwartung der Oxydation des Pentaäthylphloroglucins durch Anwendung anderer Oxydationsmittel eine andere Richtung geben zu können und vielleicht eine grössere Menge von Diäthylmalonsäure zu erhalten, habe ich Pentaäthylphloroglucin in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Bei einer Oxydation, die mit 2·5 *g* des Phloroglucinderivates ausgeführt wurde, erhielt ich neben flüchtiger Säure (wahrscheinlich Propionsäure) als Hauptproduct (circa 0·5 *g*) ein indifferentes, schweres Öl, dessen Analysen der Formel $C_{15}H_{26}O_3$ entsprachen. Als die Oxydation jedoch mit einer grösseren Menge von Pentaäthylphloroglucin unter denselben Umständen wiederholt wurde, erhielt ich neben flüchtigen Säuren und fixer Säure relativ viel Tetraäthylaceton und nur sehr wenig des dicken indifferenten Öles, dessen Analyse seiner geringen Menge wegen unterbleiben musste.

9·5 *g* Pentaäthylphloroglucin wurde in der gerade zureichenden Menge Kali gelöst und dann allmälig soviel Kaliumpermanganat in Lösung zugegeben, als theoretisch nach dem vermutheten Verlaufe der Oxydation zur Bildung von Tetraäthylaceton und Propionsäure nothwendig wäre. Die Reaction ging in der Kälte vor sich, verlief jedoch nicht glatt; denn im Reactionsproducte war noch unverändert gebliebenes Penta-

äthylphloroglucin vorhanden. Ohne den ausgeschiedenen Braunstein zu entfernen, wurde der alkalische Kolbeninhalt der Destillation unterworfen. Mit den ersten wässerigen Antheilen ging ein Öl über vom Geruche des Tetraäthylacetons. Dasselbe lieferte, mit dem Thermometer destillirt, neben Tetraäthylaceton noch eine bedeutend höher siedende Fraction (275°—285° C. uncorr.), welche dickflüssig und durch den Geruch vom Keton unterscheidbar war. Das für die Elementaranalyse verwendete, hochsiedende Product stammte von einer Darstellung aus 2·5*g* Pentaäthylphloroglucin. Dieselbe ergab:

I. 0·2013 *g* Substanz lieferten 0·5192 *g* CO_2 und 0·1873 *g* H_2O.
II. 0·2392 *g* » » 0·6208 *g* CO_2 » 0·2222 *g* H_2O.

In hundert Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{15}H_{26}O_3$
	I.	II.	
C	70·34	70·78	70·83
H	10·33	10·32	10·24

Diese Zahlen würden am besten einer Formel $C_{15}H_{26}O_3$ entsprechen und vermuthe ich in diesem Körper das zu Anfang erwähnte Triketon, welchem dieselbe procentische Zusammensetzung entspricht. Leider konnte wegen zu geringer Ausbeute die beabsichtigte Oxydation dieses Körpers, sowie die Spaltung mit Kali, welche genauere Aufschlüsse über die Constitution der Verbindung gegeben hätten, nicht vorgenommen werden.[1] Die Oxydation mit Kaliumpermanganat lieferte ausserdem noch flüchtige Säure und fixe Säure, scheint demnach der Luftoxydation analog zu verlaufen.

Schliesslich bitte ich Herrn Prof. Lieben an dieser Stelle meinen Dank für sein hilfreiches Entgegenkommen annehmen zu wollen.

[1] Mit Natriumbisulfit reagirt der Körper nicht; ebensowenig ist mit Phenylhydrazin ein krystallisirtes Reactionsproduct erhaltbar.

Über Ester von abnormer Structur

von

Dr. **Rudolph Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Man hat bisher angenommen, dass die aus organischen Säuren und Alkoholen unter Wasserabspaltung entstehenden und durch Alkalien wieder leicht verseifbaren Körper ausnahmslos wahre Ester sind, d. h. Verbindungen, bei deren Bildung der Carboxylwasserstoff der Säure durch Alkyl ersetzt wird. Andere Formeln wurden nur als tautomere Formeln und nur für die Ester jener Säuren aufgestellt, die auch im freien Zustand als desmotrope Körper betrachtet wurden. Beobachtungen über die Esterificirung der Opiansäure, die im Folgenden mitgetheilt werden sollen, machen es jedoch wahrscheinlich, dass die Einwirkung von Alkoholen auf Säuren auch zur Bildung stabiler Körper führen kann, denen die normale Esterformel nicht zukommt, obwohl sie sich wie Ester verhalten.

Der erste, welcher Opiansäureester darzustellen versuchte, war Wöhler.[1] Er konnte Opiansäureäthylester nicht durch Sättigung einer alkoholischen Opiansäurelösung mit Chlorwasserstoff, wohl aber mit Schwefeldioxyd erhalten. Der Ester schmolz unter Wasser nahe bei 100°, erstarrte nur langsam, wenn er über den Schmelzpunkt erhitzt worden war, und wurde durch kochendes Wasser verseift.

Anderson[2] erhielt Opiansäureäthylester einmal zufällig durch Zusatz von Salzsäure zu einer alkoholischen Lösung von

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 5 (1844).

[2] Ebenda, **86**, 193 (1853).

opiansaurem Kali, aus der die Opiansäure gewonnen werden sollte; er schmolz bei 92·2°.

Prinz[1] gibt an, dass das Einwirkungsproduct von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure durch Erwärmen mit absolutem Alkohol in den von Anderson beschriebenen Ester übergeführt werden kann.

Ich[2] habe Opiansäuremethylester durch Einwirkung von Methyljodid auf opiansaures Silber dargestellt, während mir die Einwirkung von Methyljodid oder Methylalkohol und Chlorwasserstoff auf opiansaures Kali, sowie von Methylalkohol und Schwefeldioxyd auf Opiansäure keine befriedigenden Resultate ergaben. Der erhaltene Ester schmolz bei 83—85°, krystallisirte monosymmetrisch ($a:b:c = 0·7302:1:2·0356$, $ac = 92° 6'$) und war in heissem Wasser unzersetzt löslich.

C. Liebermann und Kleemann[3] fanden, dass die Opiansäure durch blosses Kochen mit Alkoholen esterificirt wird. Die erhaltenen Ester wurden schon bei kurzem Aufkochen mit Wasser völlig verseift. Der Methylester schmolz bei 102°, der Äthylester bei 92°, der Propylester bei 103°.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, dass die Angaben über Opiansäureäthylester unter einander gut übereinstimmen. Dagegen weichen die Angaben von Liebermann und Kleemann über den Methylester von den meinigen auffällig ab. Liebermann und Kleemann äussern sich über diesen Punkt nicht; es scheint, dass sie den von mir dargestellten Ester für unrein gehalten haben. In der That sind aber die Methylester, welche durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz und von Methylalkohol auf die freie Säure erhalten werden, nicht identisch, sondern isomer. Man kann wohl von vorneherein annehmen, dass dem aus dem Silbersalz entstehenden Ester die Formel eines normalen Opiansäureesters

$$C_6H_2 \begin{cases} COH & (1) \\ COOCH_3 & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

[1] Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).

[2] Monatshefte für Chemie, **3**, 356 (1882).

[3] Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, **20**, 881 (1887).

zukommt; es liegt kein Grund vor, dem Silbersalz eine andere als die Formel eines normalen Salzes zuzuschreiben und damit ist die Formel des entsprechenden Esters gegeben, da er ja aus dem Silbersalz glatt in sehr guter Ausbeute entsteht und bei derartigen Reactionen Umlagerungen nicht zu befürchten sind. Ich nenne daher den aus dem Silbersalz mit Methyljodid entstehenden Ester Opiansäuremethylester schlechtweg, den durch Einwirkung von Methylalkohol auf die Säure entstehenden dagegen Opiansäuremethylpseudo-(ψ-) Ester. Die bekannten Äthyl- und Propylester sind dann wegen ihrer Bildungsweise und der leichten Verseifbarkeit durch Wasser ebenfalls als ψ-Ester zu betrachten.

I. Opiansäuremethylester.

Bezüglich der Darstellung muss ich meinen früheren Angaben hinzufügen, dass sowohl das opiansaure Silber, als auch das Methyljodid und der Methylalkohol vollkommen säurefrei sein müssen, da sonst der Ester infolge der Einwirkung des Alkohols auf freie Opiansäure mit dem ψ-Ester verunreinigt ist. So wurde einmal bei einem mit wenig Silbersalz (aus opiansaurem Kali und Silbernitrat) ausgeführten Darstellungsversuche ein Rohproduct erhalten, welches bei 67—70° schmolz; nach dem Lösen in Äther krystallisirte ein Gemisch, aus welchem Nadeln vom Schmelzpunkte 101—104° und Platten vom Schmelzpunkte 77—80° ausgelesen werden konnten.

Der Opiansäuremethylester lässt sich auch recht gut durch Einwirkung von Methylalkohol auf das Opiansäurechlorid erhalten. Näheres darüber werde ich demnächst mittheilen.

Zur Reinigung des Esters eignet sich besonders auch das Ausfällen der Lösung in Benzol mit Petroläther, worin er sehr schwer löslich ist. Bei wiederholtem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln erwies er sich immer als homogen. Besonders leicht löslich ist er in Chloroform, Essigäther und Aceton; er bildet gerne übersättigte Lösungen. Den Schmelzpunkt habe ich an den reinsten Proben bei 82—84° beobachtet. Ganz scharf (innerhalb eines Grades) war er nie; doch trat das Erweichen bei niedrigerer Temperatur nicht ein.

Unter einem Druck von 51—52 *mm* siedet er unzersetzt bei 232—234° (uncorr.). Das Destillat ist rein weiss und erstarrt ziemlich langsam unter Bildung grosser Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung der Mutterlauge mit Petroläther erwies es sich als homogen.

Die Zusammensetzung des Esters wurde neuerlich durch die Analyse bestätigt.

0·2075 *g* Substanz gaben 0·4444 *g* CO_2 und 0·1038 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{11}	132·03	58·92%	58·42%
H_{12}	12·04	5·37	5·57
O_5	80·00		
	224·07		

0·3008 *g* Substanz wurden mit 15·90 *cm*³ Kalilauge, von der 1 *cm*³ 5·1547 *mg* KHO enthielt, und Alkohol eine Viertelstunde am Rückflusskühler gekocht. Zum Zurücktitriren (unter Anwendung von Phenolphtaleïn) waren 1·10 *cm*³ einer Schwefelsäure nöthig, von der 1 *cm*³ zur Neutralisation 1·0709 *cm*³ obiger Kalilauge erforderte. Zur Verseifung waren also 0·07608 *g* KHO oder 25·29% des Substanzgewichtes nothwendig, während die Rechnung 25·05% ergibt.

Das Molekulargewicht wurde ebenfalls der Formel $C_{11}H_{12}O_5$ entsprechend gefunden.

0·3655 *g* Substanz in 16·882 *g* Phenol gelöst erniedrigten im Eykman'schen Depressimeter den Gefrierpunkt im Mittel um 0·755°. Unter Anwendung der aus der van t'Hoff'schen Formel berechneten Constante 77 ergibt sich das Molekulargewicht zu 221 (berechnet 224).

Verhalten gegen Wasser. Von Wasser wird der Opiansäuremethylester nur in sehr geringem Masse verseift; dagegen ist er mit Wasserdämpfen merklich flüchtig. Durch sehr verdünnte Salzsäure wird er leicht verseift. Diese Verhältnisse werden durch folgende Versuche erläutert.

0·4990 *g* Ester wurden in einer Platinschale mit 10 *cm*³ Wasser übergossen, auf das in lebhaftem Sieden befindliche Wasserbad gesetzt und in 29 Minuten zur Trockene verdampft.

Der Gewichtsverlust betrug 0·0065g oder 1·3%, während für völlige Verseifung des Esters sich ein Gewichtsverlust von 6·25% berechnet. Ich bemerke, dass der Opiansäuremethyl-ψ-Ester unter genau gleichen Umständen bereits völlig verseift wird, wie ein im Folgenden mitzutheilender Versuch beweist. Der beobachtete Gewichtsverlust ist überdies, wie sich gleich zeigen wird, wesentlich durch Verflüchtigung bedingt. Ein zweites Eindampfen mit 20cm^3 Wasser erhöhte den Gewichtsverlust auf 0·0146g oder 2·9%, zweitägiges Stehen auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden Wassers auf 0·0778g oder 15·6%. Dabei bestand aber der Rückstand noch immer wesentlich aus dem Ester; denn er war ölig und wurde erst durch Eindampfen mit verdünnter Salzsäure in krystallisirt zurückbleibende Opiansäure verwandelt, wobei das letzte Gewicht sich um 9·1% seines Werthes verminderte.

Ganz analog verlief ein zweiter in einer Glasschale ausgeführter Versuch. 0·4977g Ester wurden zweimal mit je 10, dann dreimal mit je 20cm^3 Wasser eingedampft. Der Gewichtsverlust betrug 0·0276g oder 5·5%. Der Rückstand bestand wesentlich aus unverändertem Ester vom Schmelzpunkt 79—82°.

Aus vorstehenden Versuchen ist die Verseifbarkeit des Esters durch reines Wasser überhaupt nicht ersichtlich. Die sehr erhebliche Verseifung, die ich bei der Oxydation in wässeriger Lösung beobachtet habe,[1] ist kein Beweis dafür, da die Bildung von Kaliumcarbonat aus dem Kaliumpermanganat dabei eine Rolle spielt. Thatsächlich ist auch bei diesen Versuchen die Opiansäure in der Flüssigkeit nicht frei, sondern als Kalisalz vorhanden; denn sie krystallisirt auch beim Eindampfen der Lösung auf ein sehr kleines Volum nicht aus, sondern muss mit Salzsäure ausgefällt werden. Dass aber reines Wasser doch spurenweise verseift, scheint aus folgendem Versuche hervorzugehen.

0·5g Opiansäuremethylester wurden in einem vorher mit Wasser ausgekochten Kolben mit 100 cm^3 Wasser 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten krystallisirt unveränderter Ester aus. Durch Eindampfen des Filtrats erhielt ich noch

---

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 360 (1882).



zwei Krystallisationen von Opiansäureester; im ganzen wurden so 0·4 *g* zurückgewonnen. Die Mutterlauge wurde zur Trockene verdampft. Der aschehältige Rückstand gab beim Behandeln mit kaltem Wasser eine auf Lackmuspapier stark sauer reagirende Lösung, die beim Versetzen mit zwei Tropfen Salzsäure einen starken Niederschlag von Opiansäure gab; es war daher sowohl freie Opiansäure vorhanden (denn sonst wäre die saure Reaction unerklärlich), als auch opiansaure Salze, die offenbar der Löslichkeit des Glases in Wasser ihre Entstehung verdankten. Das vom Wasser Ungelöste gab an Benzol noch etwas Opiansäureester ab, löste sich darin aber nicht vollständig, da mit Wasser nicht erschöpfend ausgezogen worden war.

Die Beständigkeit des Esters gegen Wasser gestattet, ihn aus Gemengen mit dem ψ-Ester zu isoliren. Man löst das Estergemisch in wenig warmem Methylalkohol, giesst unter Umrühren in viel siedendes Wasser und kocht, bis der Alkoholgeruch nahezu verschwunden ist. Der Ester krystallisirt dann aus, während der ψ-Ester verseift ist.

Dass der Ester dagegen durch sehr verdünnte Salzsäure leicht verseift wird, ergibt sich aus folgendem Versuch. 0·3385 *g* Substanz wurden mit 10 cm^3 Salzsäure, die $^1/_4$ % HCl enthielt, am Wasserbade eingedampft. Da der Rückstand ölig war, wurde neuerdings mit 20 cm^3 derselben verdünnten Salzsäure übergossen und 6 Stunden unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers am Wasserbade erwärmt. Der Abdampfrückstand war jetzt reine Opiansäure vom Schmelzpunkte 144—145°; die Säure gab keine Eisenreaction. Nichtsdestoweniger war der gefundene Gewichtsverlust (0·0308 *g* oder 9·10%) wegen der Flüchtigkeit des Esters viel zu gross.

II. Opiansäuremethyl-ψ-Ester.

Dieser Ester entsteht nach dem Darstellungsverfahren von Liebermann und Kleemann in nahezu der berechneten Ausbeute. Ich habe beispielsweise 25 *g* Opiansäure mit 500 cm^3 Methylalkohol 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann heiss von Spuren von Verunreinigungen abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirten schon 10·7 *g* Ester in Nadeln oder flachen länglichen Blättchen aus. Durch Abdestilliren wurden

weitere Fractionen im Gewichte von 11·75, 2·52 und 0·75*g* erhalten; das gibt zusammen 25·72*g* Ausbeute, während sich 26·7 berechnen. Die Differenz rührt wohl nur von den Verlusten durch die Filter her. Die drei ersten Fractionen waren so gut wie rein. Nach dem Behandeln mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak hatte ihr Gewicht zusammen um $^1/_3$*g* abgenommen, was jedenfalls wieder grösstentheils durch die unvermeidlichen Verluste zu erklären ist. Die letzte (0·75*g* wiegende) Fraction liess beim Behandeln mit Ammoniak 0·47*g* Ester vom Schmelzpunkte 97—102° ungelöst, während aus der rothgefärbten ammoniakalischen Lösung 0·1*g* Opiansäure isolirt werden konnte.

Auch bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd und Methylalkohol auf Opiansäure entsteht der ψ-Ester, aber viel weniger glatt. 5*g* Opiansäure wurden mit 100*g* Methylalkohol übergossen, dann mit Schwefeldioxyd gesättigt, wobei beträchtliche Erwärmung eintrat, endlich eine halbe Stunde unter weiterem Einleiten gekocht; hierauf wurde einige Zeit stehen gelassen und schliesslich am Wasserbade zur Trockene verdunstet. Der Rückstand schmolz bei 70—90°. Durch wiederholtes Behandeln mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak und mit kaltem Benzol wurde mehr als 1*g* unveränderte Opiansäure entfernt. Die Lösung in Benzol gab beim Fällen mit Petroläther Fractionen vom Schmelzpunkte 90—94, 100—101 und 67—81°. Durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol konnte aus den niedrigschmelzenden Fractionen noch reiner ψ-Ester erhalten werden. Um einen Gehalt an dem normalen Ester nicht zu übersehen, wurde ein Theil der unreinen Fractionen in Methylalkohol gelöst, die Lösung in heisses Wasser gegossen und dann gekocht. Es krystallisirte jedoch nur Opiansäure aus. Die Anwendung des Schwefeldioxyds bewirkt somit nicht die Bildung des wahren Opiansäureesters, sondern erschwert nur die Darstellung des ψ-Esters.

Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Opiansäurechlorid, über welche ich demnächst berichten werde, erhält man unter Umständen ebenfalls reichlich den ψ-Ester.

Über die Eigenschaften des Opiansäuremethyl-ψ-Esters habe ich Folgendes beobachtet. Seine Löslichkeitsverhältnisse

sind denen des wahren Esters sehr ähnlich; doch scheint er im allgemeinen etwas schwerer löslich zu sein. Insbesondere die Löslichkeit in Methylalkohol, wie sie bei präparativen Arbeiten beobachtet wurde, ist merklich kleiner; 100 Theile lösen heiss etwa 15 Theile ψ-Ester oder etwas mehr, kalt ungefähr 3 Theile, während der wahre Ester erheblich löslicher ist (vielleicht zum Theil darum, weil die Lösungen übersättigt bleiben). Der ψ-Ester löst sich leicht in Äthylalkohol, Benzol, Eisessig, Essigäther und besonders (auch in der Kälte) in Chloroform und Aceton, schwerer in Äther (100 Theile lösen heiss etwa $1^{1}/_{2}$, kalt etwa 0·7 Theile) und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Petroläther. Seine Lösungen zeigen wenig Neigung, übersättigt zu bleiben; er krystallisirt also leichter aus, als sein Isomerer, ist aber demzufolge viel schwerer in grösseren, wohl ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Auch nach absichtlicher Verunreinigung mit 10% Äthyl-ψ-Ester krystallisirt er aus Methylalkohol leicht und ziemlich rein aus.

In Wasser löst er sich in der Hitze nicht gar schwer; das Auskrystallisirende ist immer Opiansäure. In kalter Kalilauge löst er sich (wenigstens bei kurzem Schütteln) nicht; beim Erhitzen wird er zu Opiansäure verseift.

Die Krystallisationen des Esters sind gewöhnlich Nadeln (Prismen). Die Erzielung messbarer Krystalle machte grosse Schwierigkeiten. Langsames Verdunsten der ätherischen Lösung lieferte zwar sehr schöne Krystalle, centimeterlange, aber zu dünne und spröde Prismen. Chloroform gab beim Verdunsten dünne Rhomboide. Wenn man eine Lösung in Chloroform mit über 100° siedendem Ligroin versetzt, so dass die Lösung noch klar bleibt, und verdunsten lässt, so erhält man Aggregate von parallelgestellten Nadeln, welche die Form eines schiefen Prismas nachahmen. Dagegen wurden leidlich messbare, wenn auch unansehnliche Krystalle durch Verdunsten von Lösungen in Methylalkohol und Essigäther erhalten. Herr Dr. R. Köchlin hatte die Güte, sie in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums insbesondere auch im Hinblick auf die Frage zu untersuchen, ob sie mit den von Herrn Prof. v. Lang[1] gemessenen Krystallen des wahren

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 358 (1882).



Opiansäuremethylesters identisch sind. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die Substanz ist monosymmetrisch.

$$a:b:c = 0\cdot5714 : 1 : 0\cdot2792.$$

$$\beta = 87° \; 16\cdot5'$$

Beobachtete Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $d = (101)$, $c = (001)$.

Winkel: $bm = 60° \; 17'$, $dm = 65° \; 45'$, $cd = 25° \; 30'$.

Die Krystalle sind wasserklar, nach der Fläche b tafelförmig.

Die eine Auslöschungsrichtung bildet auf b mit der Verticalen einen Winkel von ca. 24°.

Meine Elemente lassen sich mit den v. Lang'schen in keiner Weise in Übereinstimmung bringen. Nur der Winkel β ist ähnlich:

v. Lang 87° 54′
Köchlin 87° 16·5′

Von einer Identität kann also keine Rede sein.«

Der reine ψ-Ester schmilzt nach meinen Beobachtungen im Anschütz-Schultz'schen Apparat bei 103—103½°.

Unter einem Druck von 52 *mm* siedet er unzersetzt bei 238—239° (uncorr.). Das Thermometer und die Länge des herausragenden Fadens waren dieselben wie bei der Siedepunktsbestimmung des normalen Esters. Der ψ-Ester siedet also etwas höher. Das Destillat war rein weiss und erstarrte rasch. Beim Umkrystallisiren aus Benzol und Fällung der Mutterlauge mit Petroläther erwies es sich als homogen.

Die beiden Ester sind also zweifellos verschiedene Körper. Aus dem Umstande, dass beide in Dampfform ohne Zersetzung und Veränderung existenzfähig sind, geht weiter hervor, dass es sich nicht um einen Fall von eigentlicher physikalischer Isomerie (Dimorphie) handelt, sondern dass ihre Verschiedenheit in dem Bau der chemischen Moleküle begründet ist.

Dass die Ester aber beide die Formel $C_{11}H_{12}O_5$ haben und nicht etwa polymer sind, wurde durch die neuerliche Überprüfung der Zusammensetzung des ψ-Esters und die Bestimmung seines Moleculargewichtes sichergestellt.

0·2228 *g* Substanz gaben 0·4809 *g* CO_2 und 0·1078 *g* H_2O.

		Berechnet	Gefunden
C_{11}	132·03	58·92%	58·88%
H_{12}	12·04	5·37	5·39
O_5	80·00		
	224·07		

0·2458 *g* Substanz in 15·002 *g* Phenol gelöst erniedrigten im Eykman'schen Depressimeter den Gefrierpunkt im Mittel um 0·61°. Setzt man die Constante für Phenol gleich 77, so ergibt sich das Moleculargewicht zu 204 (berechnet 224).

Verhalten gegen Wasser. 0·5006 *g* Substanz wurden in der gleichen Platinschale, die bei dem analogen Versuch mit dem normalen Ester verwendet worden war, mit 10 cm^3 Wasser übergossen, auf das in lebhaftem Sieden befindliche Wasserbad gesetzt und in der gleichen Zeit wie bei dem Versuch mit dem Isomeren (29 Minuten) zur Trockene verdampft, dann bei 100° getrocknet. Der Rückstand war ganz fest; der Gewichtsverlust betrug 0·0340 *g*. Bei neuerlichem Abdampfen mit 20 cm^3 Wasser nahm das Gewicht nur um 0·0003 *g* ab. Der gesammte Gewichtsverlust betrug 0·0343 *g* oder 6·85% (berechnet für $C_{11}H_{12}O_5 + H_2O = C_{10}H_{10}O_5 + CH_4O$ 6·25%). Der Rückstand war reine Opiansäure (Schmelzpunkt 145—146°). Dass das Resultat etwas zu hoch ausfiel, dürfte von der Flüchtigkeit des unzersetzten Esters mit Wasserdämpfen herrühren, da anfangs ein angenehmer aromatischer Geruch bemerkbar war.

Der Unterschied im Verhalten der beiden Ester gegen Wasser ist in die Augen fallend.

Constitution des ψ-Esters. Für die Erklärung der Isomerie der Opiansäureester gibt es zwei Möglichkeiten, die Annahme einer geometrischen Isomerie und die einer Structurisomerie. Mit oder ohne Hilfe der jetzt sehr beliebten Atommodelle kann man sich geometrisch isomere Körper etwa von den Formeln

$O{=}C{-}OCH_3$; O ; CH_3O ; C ; H ; CH_3O

und

$CH_3O{-}C{=}O$; H ; CH_3O ; C ; O ; CH_3O

vorstellen. Doch liegt kein Grund vor, eine derartige Isomerie anzunehmen, da gegenwärtig keine genügenden Beweise für die Existenzfähigkeit solcher Isomeren, beziehungsweise unter Zugrundelegung der van t'Hoff'schen Anschauungen für die Aufhebbarkeit der freien Drehung einfach gebundener Kohlenstoffatome und Festlegung bestimmter Gleichgewichtslagen vorliegen. Eine solche Annahme ist um so weniger nöthig, als die Erklärung der Isomerie der Opiansäureester auf Grund einer Structurverschiedenheit keine Schwierigkeit macht.

Liebermann[1] hat zuerst die Vermuthung ausgesprochen, dass die Opiansäure eine tautomere Substanz sei, die bisweilen entsprechend der Formel

$$C_6H_2(OCH_3)_2\left\langle\begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix}\right\rangle O$$

reagire. Ein dieser Formel entsprechendes Derivat ist die von Liebermann und Kleemann[2] dargestellte Acetylopiansäure. Analog wird dem Opiansäuremethyl-ψ-Ester die Formel

$$C_6H_2\begin{cases} C\begin{matrix} -OCH_3 \\ -H \end{matrix}\Big\rangle O & (1) \\ CO & (2) \\ OCH_3 & (3) \\ OCH_3 & (4) \end{cases}$$

zuzuschreiben sein. Der Umstand, dass Opiansäure und Methylalkohol glatt diesen Körper liefern, steht meiner Meinung nach mit der Aldehydformel der Opiansäure in bestem Einklang. Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich leicht mit zwei Molekülen Alkohol zu Acetalen. Doch gibt es auch eine für den vorliegenden Fall sehr bemerkenswerthe Ausnahme: das Chloral addirt nur ein Molekül Alkohol. Acetalbildung aus aromatischen Aldehyden mit Alkoholen ist nicht beobachtet worden; wohl aber addiren sie wie die Aldehyde der Fettreihe Essigsäureanhydrid. Es ist nun wahrscheinlich, dass die Möglichkeit der Bildung eines Lactonringes derartige Additionsreactionen sehr

---

[1] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, **19**, 765, 2288 (1886).

[2] Ebenda, **19**, 2287 (1886).

erleichtert. Hiernach würde die Opiansäure analog dem Chloral ein Molekül Alkohol addiren und das Zwischenproduct C_6H_2 $(OCH_3)_2$ (COOH)—CH (OH) (OCH_3) sofort unter Wasserabspaltung in das Lacton übergehen. Das verschiedene Verhalten der beiden Ester gegen Wasser widerspricht den aufgestellten Formeln nicht.

Der ungünstige Einfluss des Schwefeldioxyds auf die Bildung des ψ-Esters erklärt sich ungezwungen durch die Bildung des Additionsproductes von Opiansäure und Schwefeldioxyd.[1]

Fasst man die Bildung der Acetylopiansäure in ähnlicher Weise auf (Anlagerung von Essigsäureanhydrid, Abspaltung von Essigsäure), so liegt gegenwärtig keine Beobachtung vor, welche dazu nöthigen würde, der freien Opiansäure unter Umständen die Lactonformel zuzuschreiben.

Für den homologen (aus Opiansäure und Äthylalkohol bereiteten) Äthyl-ψ-Ester ist bereits von G. Goldschmiedt und L. Egger[2] die der obigen entsprechende als tautomere Formel aufgestellt worden, und zwar wegen der Bildung des Tetramethoxydiphthalyls bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf diesen Körper. Dass freie Opiansäure und ihr Kalisalz mit Cyankalium nicht reagiren, würde mit der Aldehydformel der Säure gut übereinstimmen. Leider bietet aber die Reaction mit Cyankalium kein Mittel, um die Constitution der isomeren Ester mit Sicherheit festzustellen; denn Herr Prof. Goldschmiedt hatte die Güte, den Versuch auch mit einer kleinen Probe des von mir aus dem Silbersalz bereiteten Methylesters auszuführen und hat dabei ebenfalls die Bildung von Tetramethoxydiphthalyl in guter Ausbeute beobachtet.

Die Opiansäureäthylester, welche von Wöhler, Anderson und Prinz nach verschiedenen Methoden erhalten wurden, sind vermöge ihrer Eigenschaften mit dem von Liebermann und Kleemann durch Einwirkung von Äthylalkohol auf Opian-

[1] Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 10 (1844).

[2] Monatshefte für Chemie, **12**, 63 (1891).

säure erhaltenen identisch und gehören daher zu den ψ-Estern. Die Darstellungsmethoden von Wöhler und Prinz (mittelst SO_2 und aus dem Chlorid) können, wie bereits erwähnt, auch in der Methylreihe ψ-Ester liefern. Anderson hat offenbar die Einwirkung von heissem Alkohol auf freie Opiansäure bei Gegenwart des für die Reaction gleichgiltigen Chlorkaliums beobachtet. Mit der Darstellung des wahren Opiansäureäthylesters bin ich beschäftigt.

Über die Versuche, die Constitution der isomeren Opiansäureester im Sinne der in dieser Mittheilung begründeten Formeln zu beweisen, werde ich später berichten. Ich bemerke vorläufig, dass die leichte Verseifbarkeit erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Die beiden Ester könnten zum Beispiel bei der Oxydation isomere saure Hemipinsäureester geben. Dass der normale Ester zu α-Hemipinmethylestersäure oxydirt werden kann, habe ich bereits früher gezeigt.[1] Bei der Oxydation der ψ-Ester dagegen ist bisher, einen Versuch ausgenommen, immer völlige Verseifung beobachtet worden. Nur einmal habe ich bei der Oxydation von 5·8 *g* ψ-Äthylester ungefähr 0·2 *g* des von mir[2] beschriebenen sauren Äthylesters der Hemipinsäure erhalten, was mit der angenommenen Constitution der beiden Ester in Einklang steht. Ich kann diesen einen Versuch nicht als einwurfsfreien Beweis ansehen, hoffe jedoch die experimentellen Schwierigkeiten überwinden zu können.

Vielleicht wird sich auch folgende Reaction zur Beurtheilung der Constitutionsfrage heranziehen lassen. Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wirken nach Liebermann und Kleemann auf freie Opiansäure unter Bildung von Acetylopiansäure ein, während Opiansäure-(ψ-)Ester nicht reagirt. Ich habe nun gefunden, dass bei der Einwirkung der gleichen Reagentien auf den bei 82—84° schmelzenden Opiansäuremethylester eine geringe Menge Meconinessigsäure entsteht, welche aus freier Opiansäure nur durch Einwirkung von Malon-

[1] Monatshefte für Chemie, **3**, 360 (1882).
[2] Ebenda, **11**, 541 (1890).

säure dargestellt wurde; der grösste Theil des Esters blieb aber unangegriffen. Es wird noch zu prüfen sein, ob der ψ-Ester wirklich nicht einmal theilweise in Reaction tritt.

Es ist ersichtlich, dass der von mir durchgeführte Beweis für die benachbarte Stellung aller substituirenden Gruppen in der Opiansäure und Hemipinsäure[1] durch die Existenz isomerer Opiansäureester nicht berührt wird. Übrigens ist die unsymmetrische Formel der Hemipinsäure inzwischen auch noch durch die Darstellung eines zweiten Meconins aus Hemipinsäure[2] gestützt worden. Dagegen hängt die Richtigkeit der Formeln der beiden sauren Hemipinsäureester allerdings davon ab, ob dem aus dem Silbersalz entstehenden Opiansäureester die normale Esterformel zukommt.

Zur Erklärung jener Isomeriefälle bei Säuren, die vom Standpunkte der Structurchemie aus Schwierigkeiten machten, ist wiederholt die Annahme gemacht worden, dass einer der beiden Körper kein Carboxyl enthalte; ich erinnere nur an die Maleïnsäureformel von Anschütz. Es spricht nicht zu Gunsten einer derartigen Annahme, dass bei der Opiansäure zwar die entsprechenden Ester bekannt sind, dass aber beide dieselbe Säure liefern.

Es ist wahrscheinlich, dass sich ähnliche Isomerieverhältnisse auch bei den Estern anderer γ-Aldehydsäuren finden werden. Die Phthalaldehydsäure gibt nach Racine[3] wie die Opiansäure ein Acetylproduct und wird durch Kochen mit absolutem Alkohol esterificirt; derselbe Ester entsteht bei der Einwirkung von Alkohol auf ω-Bromphthalid. Auffällig ist, dass die Einwirkung von Jodalkylen auf das Silbersalz identische Ester liefern soll; ich vermuthe, dass bei letzterer Reaction

---

[1] Monatshefte für Chemie, **3**, 367 (1882).
[2] Salomon, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **20**, 883 (1887).
[3] Liebig's Annalen der Chemie, **239**, 83 (1887).

infolge der Gegenwart freier Säure mindestens theilweise der ψ-Ester entstanden ist und dann, weil er leichter auskrystallisirt, allein isolirt worden ist.

Die Isomerie der Phenylformylessigester[1] dürfte wohl von anderer Art sein.

Man könnte vielleicht versucht sein, auf Grund der von v. Grote, Kehrer und Tollens[2] gegebenen Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Lävulinsäureester auf ähnliche Isomerieverhältnisse zu schliessen, da der Methylester mit Alkohol und Schwefelsäure, der Äthyl- und Propylester aus dem Silbersalz und den entsprechenden Jodalkylen dargestellt wurden. Carbonylsauerstoff und an zwei Kohlenstoffatome gebundener Sauerstoff haben bekanntlich verschiedene Atomrefractionen; da nun normale Ester von Aldehyd- und Ketonsäuren zwei Carbonylsauerstoffe und einen »Äther«- Sauerstoff, die isomeren ψ-Ester (Oxylactonäther) aber einen Carbonylsauerstoff und zwei Äthersauerstoffe enthalten, müssen ihre Molecularrefractionen verschieden sein. Allein schon die Berechnung der Molecularrefractionen durch die genannten Forscher zeigt, dass die Unterschiede für jedes CH_2 (7·6 und 7·8) nahezu constant sind, so dass von einer »Anomalie« bei den Brechungsexponenten schwerlich gesprochen werden kann. Ich habe die Molecularrefractionen nach der Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$ neu berechnet. Die Zahlen von v. Grote, Kehrer und Tollens für n beziehen sich auf die D-Linie und die Temperatur 15°. Die Dichten d_4^{15} habe ich mit Berücksichtigung des Auftriebs in der Luft unter der Voraussetzung berechnet, dass sie sich zwischen 0 und 20° proportional der Temperatur ändern. Für M wurden die ganzzahligen Atomgewichte benutzt. Ferner gebe ich die mit den Zahlen von Conrady[3] berechneten Werthe der Molecularrefractionen für normale und ψ-Ester.

---

[1] W. Wislicenus, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, **20**, 2932 (1887).

[2] Liebig's Annalen der Chemie, **206**, 223 (1881).

[3] Zeitschrift für phys. Chemie, **3**, 226 (1889).

Substanz	d_4^{15}	Molecularrefraction Gefunden	Berechnet für normale Ester	Pseudo-ester
Lävulinsäure-Methylester	1·0545	31·47	31·86	31·26
Lävulinsäure-Äthylester	1·0184	36·03	36·38	35·77
Lävulinsäure-Propylester	0·9966	40·70	40·98	40·37

Die Abweichungen zwischen den gefundenen und den für normale Ester berechneten Molecularrefractionen sind nicht unerheblich, aber wahrscheinlich zum Theil auf ungenaue Bestimmung der Brechungsexponenten, zum Theil auf die Fehlerhaftigkeit der berechneten Dichte zurückzuführen. Jedenfalls beweisen aber die constanten Differenzen für CH_2 (4·56 und 4·67), dass der Methylester nicht etwa eine andere Constitution hat als die aus dem Silbersalz dargestellten Homologen.

Die Untersuchung der Esterificirung der Aldehyd- und Ketonsäuren und die damit in Zusammenhang stehenden Acetylirungsversuche behalte ich mir vor.

Über die Bildung von Cyanid beim Erhitzen stickstoffhältiger organischer Körper mit Zinkstaub

von

Heinrich Aufschläger.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

Wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit manche Metallcyanide, welche bei höherer Temperatur beständig sind, bei Einwirkung sauerstoffabgebender Mittel in die betreffenden Cyanate übergehen, so muss man sich füglich wundern, dass der umgekehrte Process, die Reduction der Cyansäure, so wenig untersucht worden ist.

Zumal über die Verwendbarkeit eines in der organischen Chemie besonders gebräuchlichen Reductionsmittels, des Zinkstaubes, habe ich in der mir zur Verfügung stehenden Literatur keinerlei Angaben finden können.

Mit Rücksicht auf die grosse Feuerbeständigkeit des Cyanzinkes, auf welche schon vor mehr als 40 Jahren Rammelsberg[1] aufmerksam gemacht hat, schien die Anwendung des Zinkes für den genannten Zweck besonders geeignet.

Vorweg sei bemerkt, dass die Reduction der Cyansäure mittelst Zinkstaub im Sinne der Gleichung:

$$3\,Zn + 2\,HCNO = Zn(CN)_2 + 2\,ZnO + H_2$$

mit grosser Leichtigkeit gelingt, wenn man Cyanursäure oder eine andere cyansäurebildende Verbindung, wie Harnstoff etc., mit einem Überschusse von Zinkstaub bis zum beginnenden Glühen erhitzt.

---

[1] Annalen der Chemie, **64**, 300.

Auch Körper wie Propionitril und Oxamid bilden leicht Cyanzink, was ja sehr erklärlich ist.

Keinesfalls darf aber die Entstehung desselben als allgemeine Reaction auf stickstoffhältige organische Körper analog der Cyanidbildung beim Erhitzen mit Kalium aufgefasst werden, wie weiter unten gezeigt wird.

Neben Cyanzink erhält man auch etwas Zinkcyamid, was nicht auffallend erscheint, wenn man einerseits bedenkt, in welchen Zusammenhang durch Drechsel's schöne Arbeiten über das Cyanamid dieses mit der Cyansäure gebracht worden ist, und anderseits berücksichtigt, wie leicht Cyansäure und Cyanamid aus anderen Kohlensäureamiden entstehen.[1]

Die qualitativen Versuche wurden derart ausgeführt, dass man feste Körper mit Zinkstaub direct gemischt bis zum beginnenden Glühen in einem Rohre erhitzte, Flüssigkeiten aber in Dampfform über das ganz schwach roth glühende Metallpulver leitete. Nach dem Erkalten wurde der Zinkstaub mit Natronlauge ausgezogen und mittelst Eisenvitriol u. s. w. auf Cyan untersucht.

Bisher wurden folgende Körper mit positivem Erfolge geprüft:

Guanidin (-carbonat),
Biguanid (-sulfat),
Methylbiguanid (-sulfat, saures),
Kreatin,
Kaliumcyanat,
Cyanursäure,

die Rhodanide von Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Zink und Silber,

Sulfocyanaethyl,
Harnstoff,
Methylharnstoff,
symm. Dimethylharnstoff (-nitrat),
Aethylharnstoff,
Acetylharnstoff,
Thiosinnamindijodür,

[1] Emich, Monatshefte für Chemie, **10**, 321.

Harnsäure,
Oxamid,
Dicyandiamid,
Melamin,
Propionitril,
Phenylbiguanid (-chlorhydrat),
Phenylguanylthioharnstoff,
Phenylharnstoff,
Benzamid,
Benzonitril,
Theobromin,
Caffeïn,
Albumin,
Blutfibrin,
Kleber,
Caseïn,
Horngewebe,
Hausenblase,
Pepton.

Dagegen gaben kein oder nur eine Spur von Cyanzink:

Acetamid,
Asparagin,
Nitrobenzol,
Dinitrobenzol,
Nitrotoluol, flüssiges,
» festes,
Dinitrotoluol,
Nitronaphtalin,
Anilinsulfat,
Metanitranilin,
Paranitranilin,
symm. Ditolylharnstoff,
α-Naphtylamin,
Orthonitrozimmtsäure,
Nitrosalicylsäure,
Indigo,
Cinchonin,

Chinolin,
Phenylhydrazin (-chlorhydrat),
Azobenzol.

Um eine Vorstellung über die Ausbeute an Cyanid, resp. an Cyanwasserstoffsäure zu erhalten, wurden folgende quantitative Versuche angestellt:

I. Harnstoff.

3 *g* Harnstoff wurden mit der zehnfachen Menge von Zinkstaub in einer schwer schmelzbaren Glasröhre allmälig im Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Glühen erhitzt, die gebildeten Gase in verdünnter Natronlauge, bei späteren Versuchen in ammoniakalischer Silberlösung aufgefangen und die Blausäure als Cyansilber, respective Silber bestimmt. In einem Theile des Glührückstandes, der 64·9 *g* wog, wurde der Cyanzinkgehalt folgendermassen ermittelt: Man löste 4 *g* davon in sehr verdünnter Salpetersäure unter guter Abkühlung und grosser Vorsicht, so dass kein Cyanwasserstoff entweichen konnte, filtrirte, fällte die saure Lösung mit Silbernitrat und erhielt nach dem Glühen des Niederschlages 0·1742 *g* Silber. Das Filtrat vom Cyansilberniederschlage schied nach dem Übersättigen mit Ammoniak eine ganz kleine Menge von gelbem Cyanamidsilber aus. Ebenso wurde mit der der Röhre noch anhaftenden Masse verfahren

Man erhielt im Ganzen:

a) aus der Vorlage .... 0·3537 *g Ag*
b) aus 64·9 *g* Rohrinhalt .... 2·8264 » »
c) aus der der Röhre anhaftenden Masse 0·0752 » »

Zusammen 3·2552 *g Ag*

In einem zweiten Falle, wobei auch 3 *g* Harnstoff angewandt wurden, erhielt man:

a) aus der Vorlage .... 0·4732 *g Ag*
b) aus dem Glührückstande.. 3·0382 » »
c) aus der anhaftenden Masse 0·0612 » »

Zusammen 3·5726 *g Ag*

Schliesslich in einem dritten Versuche:

a) aus der Vorlage............	0·5517 *g Ag*
b) aus dem Glührückstand	4·0371 » »
c) aus der anhaftenden Masse ..	0·1012 » »
Zusammen	4·6900 *g Ag*

Die Einwirkung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,CO\left\langle{}^{NH_2}_{NH_2}\right. + 3\,Zn = Zn\,(CN)_2 + 2\,ZnO + 2\,NH_3 + H_2.$$

Nach derselben müssten 45·0% HCN resp. 43·3% CN vom Gewichte des Harnstoffes entstehen; man erhielt:

im 1. Versuch	27·2%	HCN	resp.	26·2% CN
» 2. »	29·8 »	»	»	28·7 » »
» 3. »	39·2 »	»	»	37·7 » »,

daher in allen Fällen weit über 50% der theoretischen Ausbeute.

Die Bildung von Ammoniak wurde qualitativ nachgewiesen und bei einem speciellen Versuche 13·5% davon gefunden; theoretisch müssten 28·3% entstehen.

II. Phenylharnstoff.

Es wurde mit 4 *g* Phenylharnstoff wie bei Harnstoff angegeben verfahren, als Vorlage dienten zwei kleine Kölbchen; das erste stand in Wasser von 30°C und war leer, das zweite hatte man mit ammoniakalischer Silberlösung beschickt. Von einer Bestimmung der übergegangenen Blausäure musste im ersten Versuche leider, da sich im zweiten Kölbchen ein tiefbrauner schmieriger Niederschlag abschied, Abstand genommen werden.

Die aus dem Rohr gebrachte Masse wog 47·15 *g*; man erhielt aus 4 *g* derselben 0·1102 *g Ag*; daher sind im Ganzen (einschliesslich der 0·0117 *g Ag*, welche der dem Rohr anhaftenden Masse entsprachen) 1·31068 *g Ag* gefunden worden.

In einem zweiten Falle fand man bei Anwendung von 4 *g* Phenylharnstoff folgende Zahlen:

a) auf 44·4 *g* der Masse...1·1677 *g Ag*
b) aus der Vorlage.......0·0677 » »
c) aus dem Rohrrückstand 0·0107 » »

Im Ganzen 1·2461 *g Ag*.

Die Reaction erfolgt jedenfalls nach der Gleichung:

$$2\,CO\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_5\\NH_2\end{matrix}\right. + 3\,Zn = Zn(CN)_2 + 2\,ZnO + 2\,C_6H_5NH_2 + H_2;$$

dieselbe verlangt: 19·9% HCN resp. 19·2% CN. Man erhielt:

im ersten Falle 8·2% HCN resp. 7·9% CN,
» zweiten » 7·8% HCN » 7.5% CN,

also an 40% der theoretischen Ausbeute.

Das Anilin wurde bei einem speciellen Versuch durch qualitative Reactionen und durch Bestimmung des Siedepunktes als solches indentificirt.

III. Cyanursäure.

Es wurden zwei quantitative Versuche mit je 3 *g* der Substanz genau wie bei Harnstoff angestellt; dabei wurden erhalten:

A. beim ersten Versuch:

a) aus dem Glührückstand....... 4·0443 *g Ag*
b) aus der Vorlage .... 0·0847 » »
c) aus dem Rohrrückstand....... 0·0072 » »

Zusammen 4·1362 *g Ag*

B. beim zweiten Versuche:

a) aus dem Glührückstand 2·849 *g Ag*
b) aus der Vorlage ...... 0·137 » »
c) aus dem Rohrrückstand. 0·014 » »

Zusammen 3·000 *g Ag*

Die Reaction lässt sich möglicherweise so erklären, dass man annimmt, es entstünde zuerst Blausäure und, durch Einwirkung derselben auf Zinkoxyd, Cyanzink; damit stimmt auch die Thatsache, dass sich Cyanwasserstoff in der Vorlage fand. Darnach würden die folgenden zwei Phasen zu unterscheiden sein:

$$1)\ (HCNO)_3 + 3Zn = 3ZnO + 3HCN$$
$$2)\ 2(HCN) + ZnO = Zn(CN)_2 + H_2O.$$

Dabei müssten theoretisch entstehen:

62·8% HCN resp. 60·5% CN;

man erhielt:

im ersten Falle 34·6% HCN resp. 33·3% CN,
» zweiten » 25·1% HCN » 24·2% CN,

daher durchschnittlich bei 50% der theoretischen Ausbeute.

In sämmtlichen Fällen war somit die Ausbeute eine so gute, wie sie bei derlei pyrogenen Reactionen nur immer erwartet werden kann.

Dass der symmetrische Ditolylharnstoff kein Zinkcyanid bildet, während solches aus dem gewöhnlichen und dem symmetrischen Dimethylharnstoff entsteht, zeigt, dass der Stickstoff in den aromatisch-substituirten Amidogruppen zur Cyanbildung weniger geeignet ist wie der in den einfachen oder in den fettsubstituirten; sollte Cyanzink entstehen, so müsste neben dem auftretenden Amine ein Kohlenwasserstoff gebildet werden, z. B.:

$$2\,CO\left\langle\begin{matrix}NH.C_6H_4.CH_3\\NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}\right. + 4\,Zn + H_2O =$$
$$= Zn(CN)_2 + 3ZnO + 2C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}\right. + 2\,C_6H_5.CH_3,$$

was nicht der Fall ist.

Das geschilderte Verhalten des Zinkstaubes zu stickstoffhältigen Körpern aus beinahe allen wichtigen Gruppen von organischen Verbindungen lässt sich somit als eine specielle Reaction auf alle Amide der Kohlensäure, auf Harnsäure und ihre Abkömmlinge, sowie auf Eiweisssubstanzen und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen definiren.

Es dürfte auch Aufklärung über eine von Edmund Jensch[1] veröffentlichte Beobachtung verschaffen. Derselbe findet nämlich, dass der Zinkstaub der Allongen Spuren von Zinkcyanid enthält, über dessen Herkunft er sich keine Rechenschaft geben kann; dieser Cyangehalt ist wahrscheinlich auf die Gegenwart zufällig in die Allongen gelangter, stickstoffhältiger organischer Körper zurückzuführen.

---

[1] B. B. 1891 Nr. 15 Ref. Z. f. ang. Ch. 1891, 201—202.

VIII. SITZUNG VOM 17. MÄRZ 1892.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen«, von Dr. F. Blau.
2. »Zur Kenntniss der, aus Berberin entstehenden Pyridincarbonsäuren«, von Herrn Richard Mayer.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Wärmeausdehnung des Wassers«, von P. Carl Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. Eine Mittheilung von Dr. Theodor Gross in Berlin, betitelt: »Kurzer Bericht über die chemische Zerlegbarkeit des Schwefe's durch Elektrolyse«.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Prof. Dr. Richard Godeffroy in Wien vor, welches die Aufschrift führt: »Zur Constitution der Kohlenhydrate«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit, betitelt: »Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen infolge Verwendung von Gasflammen.«

Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffes in organischen Substanzen

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung leidet an einigen empfindlichen Mängeln; als solche sind zu bezeichnen:

1. Der Stickstoffgehalt wird um $^{1}/_{4}$—$^{1}/_{2}$% zu hoch gefunden. Der Grund liegt an der Unmöglichkeit, die Luft aus dem pulverigen Kupferoxyd völlig auszutreiben.

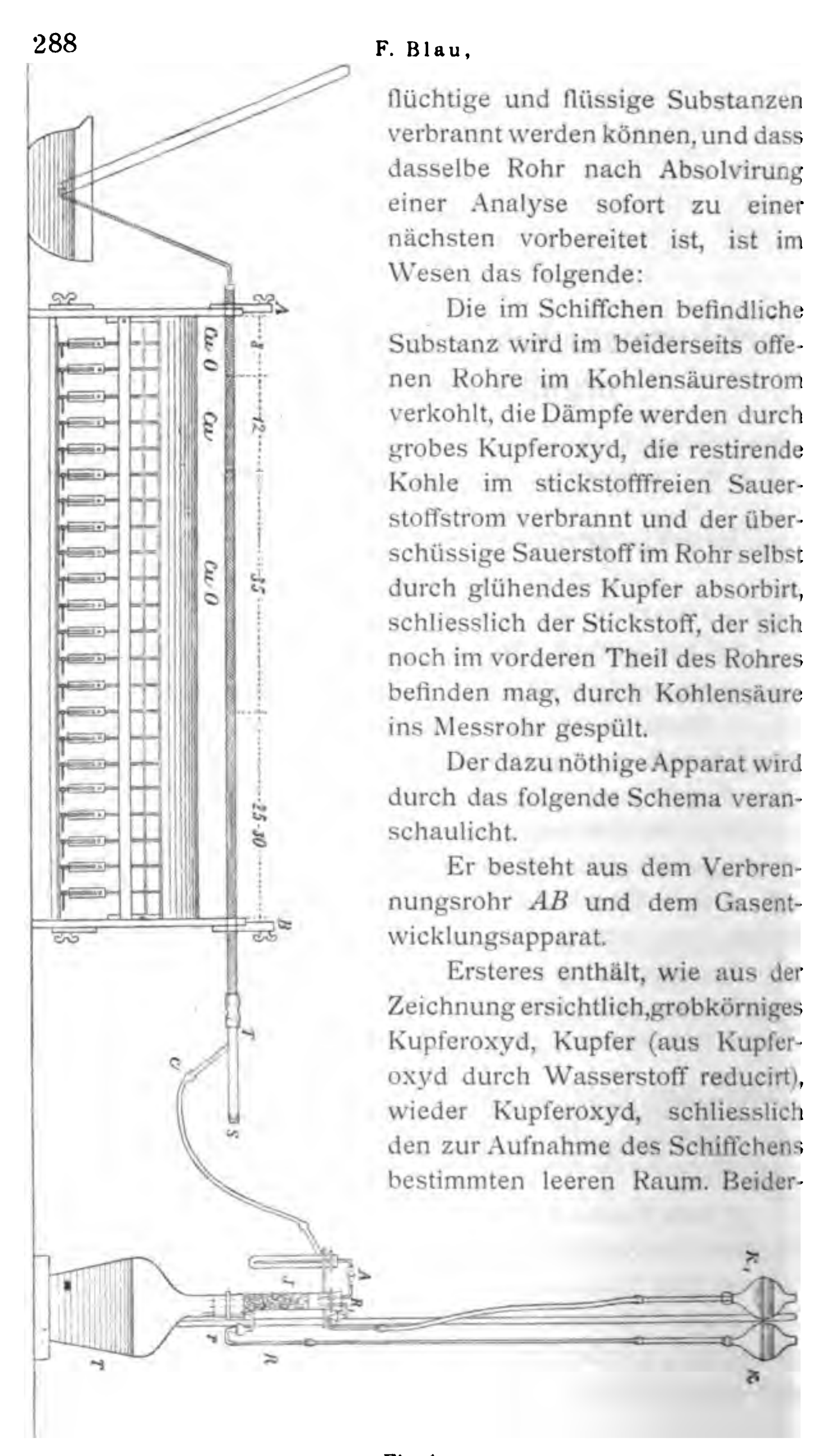
Von verschiedenen Forschern wurde der unvermeidliche Fehler zu circa 0·6—0·9 cm^3 angegeben. (Ich erhielt bei mehreren mit stickstofffreien Substanzen ausgeführten Blindversuchen immer circa 1 cm^3 durch Kalilauge unabsorbirbares Gas.)

Verschiedene Versuche, die im Laufe der Zeit angestellt wurden, um den durch das pulverige Kupferoxyd verursachten Fehler zu eliminiren, haben den Zweck nur zum kleinsten Theil erreicht.

2. Flüssigkeiten sind nach dem Dumas'schen Verfahren nur sehr unbequem und flüchtige Körper überhaupt kaum zu analysiren.

3. Das frische Füllen eines Rohres für jede Analyse, das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd ist eine immerhin zeitraubende Operation.

Mein Verfahren, welches einerseits durch Umgehung des feinpulverigen Kupferoxyds die erwähnte Ungenauigkeit der Analysen verhütet, anderseits den Vortheil hat, dass auch



flüchtige und flüssige Substanzen verbrannt werden können, und dass dasselbe Rohr nach Absolvirung einer Analyse sofort zu einer nächsten vorbereitet ist, ist im Wesen das folgende:

Die im Schiffchen befindliche Substanz wird im beiderseits offenen Rohre im Kohlensäurestrom verkohlt, die Dämpfe werden durch grobes Kupferoxyd, die restirende Kohle im stickstofffreien Sauerstoffstrom verbrannt und der überschüssige Sauerstoff im Rohr selbst durch glühendes Kupfer absorbirt, schliesslich der Stickstoff, der sich noch im vorderen Theil des Rohres befinden mag, durch Kohlensäure ins Messrohr gespült.

Der dazu nöthige Apparat wird durch das folgende Schema veranschaulicht.

Er besteht aus dem Verbrennungsrohr *AB* und dem Gasentwicklungsapparat.

Ersteres enthält, wie aus der Zeichnung ersichtlich, grobkörniges Kupferoxyd, Kupfer (aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reducirt), wieder Kupferoxyd, schliesslich den zur Aufnahme des Schiffchens bestimmten leeren Raum. Beider-

Fig. 1.

seits ragt es 8 *cm* aus dem Ofen hervor. An das hintere Ende ist das T-Stück *T* mittelst übergezogenen Kautschukschlauchs befestigt. Der horizontale Schenkel ist 12 *cm* lang und besitzt 10 *cm* vom hinteren (dem Gasentwicklungsapparat zugekehrten) Ende einen Ansatz *c*, der zur Züführung des Gasstromes dient.

Der Apparat, welcher luftfreie Kohlensäure und stickstofffreien Sauerstoff zu liefern hat, ist folgendermassen zusammengesetzt.

In dem Hals der Flasche (oder des nicht zu dünnwandigen Kolbens) *F* von $^3/_4$—$1^1/_2$ *l* Inhalt, die zu $^2/_5$ mit verdünnter Schwefelsäure spec. Gew. 1·4 (50%) gefüllt ist, sitzt ein doppelt gebohrter Kautschuk, durch dessen eine Bohrung das Rohr *R* geht; dieses ist, wie aus der Zeichnung ersichtlich, gebogen und an einer Stelle zu einer Kugel von ungefähr 1·5 cm^3 Inhalt aufgeblasen. Es wird am besten aus einem starkwandigen Rohr von $1^1/_2$—2 *mm* Lumen hergestellt.[1]

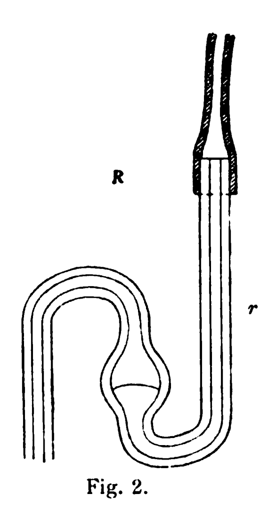


Fig. 2.

In der Kugel befindet sich Quecksilber ($^1/_2$ cm^3). Das obere Ende von *R* ist durch einen Kautschukschlauch mit dem Hahntrichter *K* von 100—150 cm^3 Inhalt verbunden. Dieser ist so hoch befestigt, dass die Höhe der Kugel ungefähr 60—70 *cm* über dem Niveau des Flaschenhalses sich befindet.

In der zweiten Bohrung des Kautschuks sitzt der Vorstoss *V*, dessen verengter Theil dicht unter dem Stoppel abgeschnitten ist. (Länge 10—12, Durchmesser $2^1/_2$—3 *cm*). Er ist mit Stücken von Kaliumbichromat von Erbsen- bis Bohnengrösse gefüllt und trägt seinerseits einen doppelt gebohrten Kautschuk, durch dessen eine Öffnung *R'* gesteckt ist ein Rohr von gleicher Beschaffenheit wie *R* und ebenfalls mit Schlauch und Hahn-

[1] Auch ein Rohr von grösserem Lumen kann verwendet werden, dann aber muss der Theil des Rohres *R*, der in der Skizze mit *r* bezeichnet ist, auf circa 2 *mm* Lumen gebracht werden.

trichter versehen, und durch dessen zweite ein Abzugrohr führt, das durch mit Quetschhahn *Q* verschliessbaren Kautschukschlauch mit dem Indicator *I*, welcher ein wenig Wasser enthält, verbunden ist.

Die reine Kohlensäure wird durch Eintropfen einer sehr concentrirten Lösung von Pottasche vom spec. Gew. 1·45—1·5 in die Flasche, welche zu $^2/_5$ mit Schwefelsäure von schon angegebener Concentration gefüllt ist, erzeugt.

Man lässt erst das Rohr *R* sich ganz füllen und dann rasch tropfen, stellt den Quetschhahn *Q* so ein, dass der Gasstrom irgend eine gewünschte Geschwindigkeit hat und lässt circa 50—100 cm^3 Pottaschelösung einfliessen. Das Gas streicht über das Kaliumbichromat, das sich in *V* befindet und durch den Indicator. Dieses Quantum Lösung im Laufe einer Viertel- bis halben Stunde eingetropft, erzeugt so viel Kohlensäure, dass der Apparat völlig ausgewaschen und die nun folgende Kohlensäure praktisch luftfrei ist.

20 cm^3 einer Pottaschelösung vom spec. Gew. 1·5 entwickeln ungefähr $2^1/_2$ *l* Kohlensäure (ein Quantum, das während einer Verbrennung kaum in Anspruch genommen wird) und diese Menge über Kalilauge aufgefangen hinterlässt einen unabsorbirbaren Rückstand von 0·07—0·1 cm^3, also völlig zu vernachlässigen.

Die Pottaschelösung braucht nicht ausgekocht zu werden, da dieselbe ausserordentlich viel weniger Luft absorbirt, als das gleiche Volumen Wasser und da ausserdem nur sehr wenig verbraucht wird.

Eine verdünntere Lösung spec. Gew. 1·1—1·15 könnte unausgekocht nicht verwendet werden, denn ein gleiches Quantum Kohlensäure aus dieser erzeugt enthält mehr als fünfmal so viel Luft, und zwar einerseits wegen des bedeutend grösseren Absorptionscoëfficienten derselben, anderseits wegen des grösseren Verbrauches an Flüssigkeit.[1]

Wird der Quetschhahn *Q* rasch geschlossen, und es fällt noch nachträglich ein Tropfen Kaliumcarbonatlösung in die Schwefelsäure, so könnte der steigende Druck die Flüssigkeits-

---

[1] Aus demselben Grunde lässt sich eine Lösung von Na_2CO_3 statt K_2CO_3 nicht gut verwenden.

säule überwinden und so den Apparat ausser Function setzen; dies wird durch das Rohr R verhindert, denn sofort, nachdem der Druck in der Flasche grösser geworden ist als der der Flüssigkeitssäule, wird das Quecksilber aus der Kugel in das enge Rohr getrieben, so dass der Druck der Flüssigkeitssäule ebenfalls erhöht wird.

Infolge dieser Einrichtung kann mittelst des Quetschhahns Q der Gasstrom genau so regulirt werden, wie bei einem Gasometer und ohne jede Möglichkeit einer Störung.

Der Sauerstoff wird durch Auftropfen von käuflichem 3—5%igen Wasserstoffsuperoxyd, das vorher mit 15% Schwefelsäure angesäuert wurde, auf die Kaliumbichromatkrystalle, die den Vorstoss V erfüllen, erzeugt. Die Flüssigkeit sickert durch die Krystalle und rinnt völlig ausgenützt und durch einen Überschuss von Chromsäure schmutzigbraun gefärbt, in die Flasche F ab.

Der Sauerstoff enthält natürlich Kohlensäure beigemischt und auch Aldehyddämpfe, da das käufliche Wasserstoffsuperoxyd meist Alkohol enthält, doch sind diese Verunreinigungen völlig bedeutungslos.

Das Rohr R' ist wie R eingerichtet; die Regulirung des Sauerstoffstromes kann daher mit derselben Präcision vor sich gehen (durch blosses Einstellen von Q), wie die des Kohlensäurestromes.

Da für eine Verbrennung bis 60 cm^3 [1] der Wasserstoffsuperoxydlösung verbraucht werden können, so wäre natürlich der Luftgehalt sehr störend, wenn die Flüssigkeit gesättigt wäre. Dies ist aber nicht der Fall, da durch die beständige langsame Zersetzung sich constant Sauerstoff in der Flüssigkeit entwickelt. Die verhältnissmässig geringe Menge gelösten Stickstoffes lässt sich leicht entfernen, indem man in den Hahntrichter, bevor der Sauerstoff noch gebraucht wird, bei geschlossenem Hahn kleine Krystalle von Kaliumbichromat einwirft, oder ein Stück Mangansuperoxyd, an einem Draht befestigt, zeitweise einführt.

---

[1] Selten werden mehr als 25 cm^3 verbraucht, nur wenn man bei sehr stickstoffarmen Substanzen dennoch ein grösseres Gasvolum zur Messung bringen will, wird man hieweilen gezwungen sein, so viel Substanz in Anwendung zu bringen, dass ein so bedeutendes Quantum Sauerstoff nöthig ist.



Ausführung der Analyse.

Einige Zeit vorher wird der Apparat gefüllt. Die beiden Scheidetrichter und Ablaufröhren am bequemsten durch rasches Durchfliessenlassen der Flüssigkeiten, ehe noch die Stoppeln eingesetzt wurden;. die ablaufende Flüssigkeit wird wieder in die Trichter gefüllt.

Sind die Röhren ganz mit K_2CO_3-Lösung, respective Wasserstoffsuperoxyd erfüllt, so werden die Kautschukstoppeln eingesetzt und bei völlig geöffnetem Hahn des Trichters *K* Pottaschelösung eingetropft, während durch *Q* regulirt wird. Wenn circa 50 cm^3 eingeflossen sind, verbindet man den Indicator *I* mit dem Ansatz des Verbrennungsrohres *C* und lässt einen raschen Strom passiren, der das Quecksilber der pneumatischen Wanne durchbricht. Von Zeit zu Zeit wird der Stoppel *S* ein wenig gelüftet, damit auch aus dem hintersten Theil des Rohres die Luft völlig verdrängt werde.

Man erhitzt nun den vorderen Theil des Verbrennungsrohres, während der leere hintere Theil durch einen Asbestschirm geschützt ist und ein mässiger CO_2-Strom beständig das Rohr durchstreicht.

Ist das Rohr in vollem Glühen, so wird zunächst geprüft. ob alle Luft verdrängt ist; wenn dies der Fall, so lässt man den Kohlensäurestrom sehr stark gehen, entfernt den Stoppel *S* und biegt das Ansatzrohr *T* ein wenig nach oben. Die Kohlensäure entweicht nun selbstverständlich statt durch das Quecksilber der Wanne, bei *s*; nun führt man das mit Substanz beschickte Schiffchen ein, zunächst in den 10 *cm* langen Raum zwischen dem hinteren Ende von *T* und *C*, lässt es 10—30 Secunden dort verweilen, um es mit Kohlensäure zu füllen, schiebt es dann tiefer ein in den dazu bestimmten Theil des Verbrennungsrohres, setzt den Stoppel *S* erst lose ein, so dass hier noch Gas entweichen kann, dann fest, während dessen man den Kohlensäurestrom mittelst *Q* wieder schwächt, so dass 2—3 Blasen per Secunde den Indicator passiren.

Durch diese Manipulation ist ein Eindringen von Luft in das schon von früher her mit Kohlensäure gefüllte Rohr ausgeschlossen. Die Verbrennung kann sofort beginnen.

Sie wird wie gewöhnlich ausgeführt, wobei die Regulirbarkeit des Kohlensäurestromes gegenüber der bisher usuellen Entwicklung der Kohlensäure im Rohr selbst aus Natriumbicarbonat oder Magnesit etc. einen bedeutenden Vortheil bietet. Ist alles verkohlt und die Kohle zum Glühen erhitzt, so wird der Hahn des Trichters *K*, der die Kaliumcarbonatlösung enthält, geschlossen, der von *K'* geöffnet (wie schon früher erwähnt, wird das Wasserstoffsuperoxyd der Kugel *K'* schon vorher von Stickstoff befreit), in dem sich sofort entwickelnden Sauerstoff die Kohle verbrannt und das von den Verbrennungsgasen reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt.

Dass dies geschehen, zeigt der nunmehr etwas rascher gewordene Gang der Gasblasen durch das Quecksilber der Wanne an. Der Sauerstoffstrom wird jetzt abgestellt und durch einen ganz gelinden, erst später ein wenig rascheren Kohlensäurestrom aller Stickstoff ins Messrohr geführt.

Das vorgelegte Kupfer[1] wirkt so ausgezeichnet absorbirend auf den Sauerstoff, dass nur auf eine ganz kurze Strecke im hintern Theil Schwärzung eintritt, der weitaus grösste Theil aber blank bleibt und für eine ganze Reihe von Analysen (bis zu 15 wurden mit demselben Kupfer ausgeführt) tauglich bleibt.

Der Vorgang, dessen Beschreibung sich wohl etwas complicirt ausnehmen mag, ist in der Ausführung ganz ausserordentlich einfach. Eine Analyse erfordert circa $^3/_4$ Stunden; nach dem Abkühlen des leeren Theiles des Verbrennungsrohres kann das Schiffchen in derselben Weise wieder entfernt werden, wie es eingeführt wurde, ohne dass Luft ins Rohr eintritt, und sofort zu einer zweiten Analyse geschritten werden, und zwar mit Hilfe desselben Gasentwicklungsapparates, dessen Füllung für 4—6 Bestimmungen ausreicht.

Es steht nichts im Wege die Dimensionen des Gasentwicklers, so zu wählen, dass derselbe auch für eine noch grössere Zahl von Analysen genügt.

Einige Analysen stickstofffreier Substanzen sollten mich den unvermeidlichen Fehler kennen lehren.

---

[1] Es ist unbedingt nöthig, aus grobem Kupferoxyd reducirtes Kupfer anzuwenden.

Ich erhielt an durch Kalilauge nicht absorbirbarem Gas: aus 0·25*g* Rohrzucker 0·15cm^3, aus 0·3 *g* Rohrzucker 0·2cm^3; aus 0·2 *g* Gerbsäure 0·12 cm^3.

Der Fehler ist also circa fünfmal kleiner, als bei dem ursprünglichen Dumas'schen Verfahren und völlig ohne Bedeutung.

Bei den in Folgendem verzeichneten Beleganalysen, die mit Substanzen der verschiedensten Körperclassen ausgeführt wurden, soll mit *S* das Gewicht der Substanz, mit *V* das Volumen feuchten Stickstoffes, mit *B* der auf 0° reducirte Barometerstand und mit *t* die Temperatur bezeichnet werden.

	S in Grammen	*V* in Cubikcentimetern	*t* in Celsiusgraden	*B* in Millimetern
1. Harnsäure.........	0·1189	36·2	21·5	736
2. Strychnin.........	0·3377	25·7	23	737
3. *m*-Dinitrobenzol....	0·1990	29·8	21	744·5
4. Picolinsäure.......	0·2355	23·7	20	749
5. Harnstoff.........	0·0903	37·5	21	749
6. Acetanilid.........	0·2085	19·4	23	748
7. Morphin..........	0·3152	14·0	23	742
8. Cinchonin.........	0·2338	20·2	21	740
9. Antipyrin.........	0·1816	25·3	24	740
10. Alanin............	0·1954	27·9	22	740
11. Pyridin...........	0·1504	24·2	23	741
12. Chinolin..........	0·2707	26·0	20·5	747

Daraus Stickstoff in 100 Theilen Substanz:

	Gefunden	Berechnet für	
1.	33·35	$C_5H_4N_4O_3$	33·40
2.	8·31	$C_{21}H_{22}N_2O_2$	8·41
3.	16·65	$C_6H_4N_2O_4$	16·77
4.	11·34	$C_6H_5NO_2$	11·41
5.	46·56	CH_4N_2O	46·74
6.	10·31	C_8H_9NO	10·40
7.	4·88	$(C_{17}H_{19}NO_3+H_2O)$	4·63
8.	9·57	$C_{19}H_{22}N_2O$	9·42
9.	15·19	$C_{11}H_{12}N_2O$	14·93

		Berechnet für
10. Gefunden	15·73	$C_3H_7NO_2$ ....15·77
11. »	17·66	C_5H_5N ....17·77
12. »	10·77	C_9H_7N ....10·88

Wie aus diesen Belegen hervorgeht, lässt die Genauigkeit meiner Modification des Dumas'schen Verfahrens nichts zu wünschen übrig.

Besonders wichtig erscheint die Anwendbarkeit auf flüchtige Substanzen, die, wenn sie nicht allzuniedrig sieden (Siedepunkt über 100°), im offenen Glasröhrchen, das mittelst eines ziemlich anschliessenden mit Wulst versehenen Glasstabes verschlossen ist, gewogen werden.

Je nach der Flüchtigkeit wird der Glasstoppel beim Einführen ins Verbrennungsrohr darin gelassen oder herausgenommen; in ersterem Falle ist selbstverständlich $^4/_5$ des von der Substanz nicht eingenommenen Raumes von der gefundenen Stickstoffmenge abzuziehen.

(Diese Correctur macht, wenn das Röhrchen im Verhältniss zur Flüssigkeitsmenge nicht allzugross gewählt wurde, im Ganzen 0·2—0·5 cm^3 aus, kann also ganz roh bestimmt werden.)

Genau dieselbe Schiffchenverschiebungseinrichtung, die ich seinerzeit für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen beschrieben habe,[1] lässt sich für das beschriebene Stickstoffbestimmungsverfahren ebenfalls mit Erfolg anwenden.

[1] Neuerungen beim gebräuchlichen Verbrennungsverfahren. Monatshefte für Chemie, Wien 1889, S. 276.

Über eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen in Folge Verwendung von Gasflammen

von

Ad. Lieben.

Vor einiger Zeit bin ich in den Fall gekommen, eine flüchtige organische Säure (Ameisensäure) in der Weise quantitativ zu bestimmen, dass ich sie durch Phosphorsäure frei machte und mit Wasserdampf abdestillirte. Wenn nichts verloren gehen soll, ist es nothwendig die Destillation ziemlich lang fortzusetzen, wodurch eine beträchtliche Menge (es waren etwa 5 Liter) Destillat erhalten wird. Dies Destillat wurde durch Schütteln mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und bei Gegenwart von etwas überschüssigem kohlensauren Kalk in einer Platinschale auf dem Wasserbad zur Trockne gedampft. Dann wurde in Wasser gelöst vom unlöslichen kohlensauren Kalk abfiltrirt, das Filtrat in einer kleinen Platinschale abermals zur Trockne gedampft und der Rückstand nach Trocknen bei 110° gewogen. Eine an einem Theil des erhaltenen Salzes durch Überführung in Calciumsulfat ausgeführte Calciumbestimmung stimmte genau für ameisensaures Calcium. Dennoch war das Salz nicht ganz rein, denn als ich eine Partie davon in Wasser löste, blieb eine kleine Menge eines schwerlöslichen Salzes zurück, das ich als Calciumsulfat erkannte.

In der Meinung, dass es sich hier um eine Verunreinigung mit Schwefelsäure handle, welche im Laufe der langen Reihe von Operationen, die mit dem Abdestilliren und Bestimmen der Ameisensäure abschloss, hineingekommen war, wiederholte ich die Bestimmung der Ameisensäure mit der kleinen Abänderung zum Absättigen der Säure kohlensauren Baryt statt Calcium-

carbonat zu verwenden. In dieser Weise glaubte ich sicher reines ameisensaures Baryum auch dann zu erhalten, wenn etwa Spuren von Schwefelsäure in dem die flüchtige Säure enthaltenden wässerigen Destillat als Verunreinigung vorhanden wären. Zu meiner Überraschung stellte sich jedoch beim Auflösen des schliesslich erhaltenen und gewogenen ameisensauren Baryums heraus, dass auch dieses Salz mit Baryumsulfat (wenn auch nur in kleiner Menge) verunreinigt war. Als ich dann den überschüssigen kohlensauren Baryt untersuchte, von dem ich den ameisensauren Baryt nach Eindampfen zur Trockne und Wiederauflösen in Wasser abfiltrirt hatte, zeigte sich, dass derselbe erhebliche Mengen von Baryumsulfat beigemengt enthielt.

Ich verfolgte nun, um mir Rechenschaft von dem räthselhaften Auftreten der Schwefelsäure zu geben, Schritt für Schritt die ganze Reihe von Operationen, die ich ausgeführt hatte und fand, dass alle angewandten Materialien frei von Schwefelsäure waren, dass auch das ameisensäurehältige wässerige Destillat, das ich früher, da es sich um quantitative Operationen handelte, nicht hatte prüfen können, in der That frei von Schwefelsäure war, und dass also die Schwefelsäure schlechterdings erst beim Absättigen des saueren Destillates mit Calcium- oder Baryumcarbonat und dem darauf folgenden Eindampfen auf dem Wasserbade hineingekommen sein konnte. Das für die Operation verwendete Baryumcarbonat löste sich völlig klar in Salzsäure auf und enthielt also kein beigemengtes Baryumsulfat.

Da mit der abdampfenden Lösung von ameisensaurem Salz kein Agens in Berührung kam als Luft, so konnte auch die Schwefelsäure nur durch die Luft zugeführt worden sein.

Die Luft des Laboratoriumsraumes, in dem ich arbeitete, war frei von Schwefelsäuredämpfen, wovon ich mich zum Überflusse noch durch aufgestellte flache Schalen mit reiner Sodalösung, die nach mehrtägiger Exposition sich frei von Schwefelsäure erwies, überzeugte.

Es kann sich also nur um eine locale Verunreinigung der Luft mit Schwefelsäure gerade über der abdampfenden Flüssigkeit handeln und diese Verunreinigung konnte nur durch die

(übrigens nur kleine) Gasflamme bewirkt werden, die unter dem Wasserbade brannte.

Seit langer Zeit ist es bekannt, dass das Leuchtgas, auch abgesehen von dem Schwefelwasserstoff, von dem es in den Fabriken mit Sorgfalt befreit zu werden pflegt, kleine Mengen von Schwefelverbindungen (unter denen speciell Schwefelkohlenstoff nachgewiesen ist) enthält, aber man stellt sich gewöhnlich vor, dass die sehr kleinen Mengen schwefliger Verbrennungsproducte sich dem grossen Luftmeer beimischen und für die mit der Flamme erhitzten Körper keinerlei Bedeutung haben. Diese Meinung hat sich nun als entschieden unrichtig herausgestellt. Doch schien es mir von Interesse die angeführte Beobachtung weiter zu verfolgen, um zu sehen, ob es sich hier um eine Erscheinung ganz allgemeiner Art handelt, so dass also alle Körper, die mit der Gasflamme erhitzt werden, einer Verunreinigung, sei es mit Schwefelsäure, sei es etwa mit schwefliger Säure ausgesetzt sind, oder ob besondere Umstände als massgebend in Betracht kommen.

Es wurde daher eine Reihe von Versuchen angestellt, bei denen einerseits reines destillirtes Wasser, andererseits wässerige Lösungen verschiedener Körper unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers durch etwa 30—40 Stunden abgedampft wurden.

Fast alle Versuche wurden in grossen Platinschalen ausgeführt, die 400—500 c. c. fassten und einen oberen Durchmesser von 12—13 *cm* hatten. Die Platinschâle stand auf einem Wasserbade, das durch eine mässige (eher kleine) Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt wurde. Der Abstand des Schalenrandes von der Mündung des Brenners betrug etwa 15 *cm*. Bei etwa der Hälfte der folgenden Versuche war zum Schutz gegen Staub ein grosser Glastrichter frei schwebend über der Platinschale befestigt, während bei den anderen Versuchen, die Schale ganz unbedeckt blieb. Es schien mir nämlich möglich, dass durch den Trichter eine Aspiration der Flammengase erfolgen könne, die für das Resultat der Versuche vielleicht von Belang sein konnte.

Es wurden verdünnte Lösungen folgender Körper den Abdampfungsversuchen unterworfen: Ameisensaures Calcium,

ameisensaures Baryum, Barytwasser, essigsaures Baryum, Natronlauge, essigsaures Natrium, Chlornatrium, Chlorbaryum, Salzsäure, mit Salzsäure schwach angesäuerte Chlorbaryumlösung. Ausserdem wurde destillirtes Wasser, und Wasser, dem kohlensaures Baryum zugesetzt war, der Abdampfung unterworfen.

Alle Proben waren vorher geprüft und frei von Schwefelsäure gefunden worden; alle, mit einziger Ausnahme der Salzsäure, enthielten nach dem Abdampfen Schwefelsäure, resp. Sulfate.

Immerhin wurden in Bezug auf die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure nicht unerhebliche Unterschiede beobachtet. Am meisten Schwefelsäure wird von den basischen Lösungen, oder den Salzen flüchtiger organischen Säuren aufgenommen, weniger von den Lösungen der neutralen Salze starker Säuren (Chlornatrium, Chlorbaryum), noch weniger von destillirtem Wasser; am wenigsten Schwefelsäure war, dem Augenschein nach, von der mit Salzsäure schwach angesäuerten Chlorbaryumlösung aufgenommen worden. Die reine Salzsäure endlich war beim Abdampfen schwefelsäurefrei geblieben.

Zwischen den Abdampfungsversuchen, die mit über der Schale befestigtem Trichter, oder mit ganz unbedeckter Schale vorgenommen wurden, hat sich qualitativ kein Unterschied ergeben, doch scheint unter dem Trichter (wohl durch Ansaugen der Flammengase) mehr Schwefelsäure bei sonst gleichen Umständen absorbirt zu werden, als in der unbedeckten Schale.

Von den Schwefelsäuremengen, um die es sich in diesen Versuchen handelt, mögen die folgenden Zahlen einen Begriff geben:

Zwei Liter eines schwefelsäurefreien, aber etwas Ameisensäure enthaltenden wässerigen Destillates, mit Baryumcarbonat geschüttelt und mit etwas überschüssigem Carbonat auf Wasserbad unter dem Trichter zur Trockne gedampft, lieferten bei Auflösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure 0·0763 *g* $BaSO_4$.

Baryumacetatlösung, auf Wasserbad unter dem Trichter durch 42 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdunsteten Wassers abgedampft, lieferte 0·213 *g* in Salzsäure unlöslichen Baryumsulfatniederschlages.

Stark verdünntes Barytwasser, auf Wasserbad, unter Trichter, unter Ersatz des verdunsteten Wassers durch

35 Stunden abgedampft, lieferte bei nachheriger Behandlung mit Salzsäure 0·109 *g* Ba SO_4.

Verdünnte Natronlauge, auf Wasserbad in unbedeckter Schale durch 35 Stunden abgedampft, hatte genug Schwefelsäure aufgenommen um 0·036 *g* Ba SO_4 zu liefern.

In all den vorstehenden Versuchen, in welchen, wie man sieht, nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure in die abdampfenden Flüssigkeiten gelangt sind, waren gleichwohl die Bedingungen für die Aufnahme von Schwefelsäure nicht günstig, denn die Gasflamme war nur klein und verhältnissmässig weit (durch das Wasserbad getrennt) von der abdampfenden Flüssigkeit entfernt. Wenn wirklich die Gasflamme die Schwefelsäure producirt, so muss noch mehr von der letzteren zugeführt werden, wenn man die Einrichtung trifft, dass die Verbrennungsproducte über die Oberfläche der Lösungen hinstreichen.

Ich realisirte diese Bedingung, indem ich der Reihe nach drei Schalen in einen horizontal verlaufenden gemauerten Luftzugscanal von 16 *cm* im Gevierte stellte, der zu einem vertical aufsteigenden gut ziehenden Ventilationsschlauch führte. Vor die Mündung des horizontalen Canales wurden drei Bunsenbrenner gestellt, deren Flammen hineingezogen wurden. Von den Schalen, deren Durchmesser nur wenig kleiner als der des Canales war, wurde die erste, den Flammen am nächsten stehende, mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natrium, die zweite und dritte mit Natriumacetatlösung gefüllt. Das verdampfende Wasser wurde zeitweilig durch nachgegossenes destillirtes Wasser ersetzt.

Es zeigte sich, dass alle drei Schalen nach beendetem Versuche erhebliche Mengen Schwefelsäure aufgenommen hatten, und zwar mehr als in der gleichen Zeit bei den früher beschriebenen Abdampfungsversuchen aufgenommen worden war. Dabei war gewiss nicht alle Schwefelsäure des verbrannten Gases absorbirt worden und würden weitere aufgestellte Schalen ohne Zweifel noch Schwefelsäure aufgenommen haben.

In einem zweiten ähnlichen Versuche wurde die erste und dritte Schale mit reiner Sodalösung, die zweite Schale mit

verdünnter Salzsäure gefüllt. Das Ergebniss des Versuches war, dass alle drei Schalen Schwefelsäure aus den darüber streichenden Verbrennungsproducten des Leuchtgases aufgenommen hatten, aber die Salzsäure in der zweiten Schale ganz auffallend weniger als die Sodalösung nicht nur der ersten, sondern auch der dritten Schale. Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit dem früher mitgetheilten Befund, dass unter Umständen, die für die Aufnahme der Schwefelsäure minder günstig sind, nämlich beim Abdampfen auf dem Wasserbade, gar keine Schwefelsäure in die Salzsäure gelangt war, und zeigt zur Evidenz, wie gross der Einfluss der in Lösung befindlichen Substanz auf die Menge der aufgenommenen Schwefelsäure ist. Auch darf man wohl daraus schliessen, dass auch beim Abdampfen, wenn dieses lang fortgesetzt, oder etwa eine grössere Gasflamme angewendet wird, die Aufnahme von Schwefelsäure in abdampfende Salzsäure nicht ganz ausgeschlossen ist.

Aus sämmtlichen angeführten Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, dass bei Verwendung einer Gasflamme zum Abdampfen von Flüssigkeiten Schwefelsäure in dieselben gelangt, die nur von der Verbrennung der im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen stammen kann. Die Menge der Schwefelsäure hängt nicht nur von der Grösse der Flamme, der Dauer des Abdampfens und der Disposition, welche den Verbrennungsproducten mehr oder weniger Gelegenheit gibt mit der abdampfenden Flüssigkeit in Berührung zu kommen, sondern auch in erheblichem Masse von der chemischen Beschaffenheit der abdampfenden Lösung ab und ist im Allgemeinen, namentlich bei längerer Dauer des Abdampfens, viel zu bedeutend, um vernachlässigt werden zu können. Auch darf nicht übersehen werden, dass der Einfluss dieser Verunreinigung sich nicht nur bei Schwefelsäurebestimmungen geltend macht, sondern, dass auch flüchtige Säuren beim Abdampfen verdünnter Lösungen ihrer neutralen Salze ausgetrieben werden, dass überhaupt Zersetzungen mannigfacher Art durch die Schwefelsäure hervorgerufen werden können. Besonders wird ihr Einfluss dann hervortreten, wenn grössere Flüssigkeitsmengen, in denen nur wenig Substanz gelöst ist, dem Abdampfen unterworfen werden. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die gelbliche oder bräunliche Färbung,

die so oft beim Abdampfen von Lösungen organischer Substanzen beobachtet wird, in vielen Fällen auf die Wirkung der aus den Flammengasen hineingelangenden Schwefelsäure zurückzuführen ist. Auch dürfte die starke Abnützung, welcher Metallgefässe, die mit der Gasflamme erhitzt werden, unterliegen, nicht allein, wie man gewöhnlich annimmt, der Wirkung der Hitze und Oxydation durch Luft, sondern zum Theil auch der zerstörenden Einwirkung der Schwefelsäure zuzuschreiben sein.

Zur Controle und zur Ergänzung der bereits mitgetheilten Beobachtungen wurden noch folgende weitere Versuche ausgeführt.

Eine Lösung von essigsaurem Baryum wurde über der Berzelius'schen Weingeistlampe auf dem Wasserbade unter einem über der Schale schwebenden Glastrichter durch 38 Stunden unter zeitweisem Ersatz des verdunstenden Wassers abgedampft. Sie hatte während dieser Zeit keine Schwefelsäure aufgenommen.

Das verwendete Leuchtgas erwies sich als frei von Schwefelwasserstoff; die bei der Verbrennung entstehende Schwefelsäure muss also aus anderen im Gas enthaltenen Schwefelverbindungen hervorgehen.

Kohlensaurer Kalk, aus Oxalat dargestellt und völlig frei von Schwefelsäure, nahm bei fünfstündigem, mässigem Glühen über der Gasflamme, gleichviel ob im offenen oder mit seinem Deckel zugedeckten Platintiegel, etwas Schwefelsäure auf. Dagegen fand dies bei heftigem Glühen vor dem Gebläse nicht statt; ja die bei mässigem Glühen aufgenommene Schwefelsäure wurde wieder abgegeben.

Ein Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat, wie es zum Aufschliessen von Silicaten oder unlöslichen Sulfaten verwendet zu werden pflegt, und das keine Spur Sulfat enthielt, nahm beim Glühen sowohl vor dem Bunsenbrenner als vor dem Gebläse Schwefelsäure in kleiner, aber doch sehr merklicher Menge auf. Dieser Umstand verdient bei der Analyse unlöslicher Sulfate in Betracht gezogen zu werden.

Es wird vielleicht dem Leser ebenso wie mir selbst aufgefallen sein, dass in der vorstehenden Darlegung immer nur

von Schwefelsäure als Verbrennungsproduct der Schwefelverbindungen des Leuchtgases die Rede ist, während man doch gewohnt ist, Schwefeldioxyd als das Verbrennungsproduct von Schwefel und seinen Verbindungen zu betrachten. In der That habe ich in den beschriebenen Versuchen niemals schweflige Säure mit Sicherheit nachweisen können. Um zu prüfen, ob nicht doch schweflige Säure in der Gasflamme entsteht, habe ich eine Bunsenflamme unter einem Glascylinder brennen lassen, der unten offen, oben verjüngt und an eine zweimal gebogene Röhre gelöthet war. Die Verbrennungsproducte wurden mit Hilfe eines Wassertrommelgebläses durch Waschflaschen durchgesaugt. Wenn diese mit destillirtem Wasser gefüllt waren, konnte schweflige Säure (durch Stärke und Jodlösung, Entfärbung von übermangansaurem Kalium, Calomelbildung mit Quecksilberchlorid) neben Schwefelsäure nachgewiesen werden. Ebenso gelang der Nachweis von schwefliger Säure neben Schwefelsäure, wenn Chlorbaryumlösung vorgeschlagen war. Dagegen konnte nur Schwefelsäure aufgefunden werden, wenn Soda- oder Natriumacetatlösung vorgeschlagen war, wahrscheinlich, weil unter diesen Umständen die schweflige Säure noch rascher als in destillirtem Wasser zu Schwefelsäure oxydirt wird.

Wenn sonach auch schweflige Säure (neben Schwefelsäure) als Verbrennungsproduct der Schwefelverbindungen des Leuchtgases nachgewiesen worden ist, so wäre doch die Ansicht unzulässig, dass sie das Hauptproduct oder gar einzige Product der Verbrennung darstellt, und dass die Schwefelsäure erst nachträglich in den Lösungen durch Oxydation aus ihr hervorgeht. Man kann das unmittelbare Auftreten von Schwefelsäure in den Verbrennungsproducten der Gasflamme in folgender höchst einfachen Weise darthun.

Man lässt eine Bunsenflamme ganz kurz unter einem mit Wasser gefüllten Glaskolben oder um die Wirkung, welche die alkalische Beschaffenheit des Glases üben könnte, auszuschliessen, unter einer mit kaltem Wasser gefüllten Platinschale brennen. Der kalte Körper beschlägt sich mit feinen Thautröpfchen. Diese zeigen gegen Lakmuspapier sauere Reaction und geben, mit wenig Wasser abgespült, auf Zusatz von

Baryumsalz eine schwache, aber deutliche Trübung von in Salzsäure unlöslichem Baryumsulfat.

Lässt man die Flamme länger, z. B. eine Viertelstunde, unter der mit Wasser gefüllten Platinschale brennen, so verschwindet der abgesetzte Thau, aber Schwefelsäure bleibt in Folge ihres hohen Siedepunktes auf der unteren Fläche der Platinschale zurück und gibt nach Abspülen mit Wasser eine starke Reaction mit Baryumsalz.

Der Grund, warum die Schwefelverbindungen des Gases in der Flamme hauptsächlich Schwefelsäure bilden, während brennender Schwefel lediglich Schwefeldioxyd gibt, mag wohl in der höheren Temperatur der Gasflamme im Vergleich zur Schwefelflamme und der Anwesenheit von reichlichem Wasserdampf im ersteren Falle liegen. Vielleicht könnte man zur Erklärung der Erscheinung auch an die von Deville beobachtete Dissociation des Schwefeldioxydes bei höherer Temperatur in Schwefeltrioxyd und Schwefel denken, wobei anzunehmen ist, dass bei Gegenwart von Luft der für einen Augenblick ausgeschiedene Schwefel wieder verbrennt.

Ich habe übrigens eine schon ältere Angabe von Young[1] gefunden, die dahin geht, dass der im Leuchtgas enthaltene Schwefel bei der Verbrennung fast vollkommen zu Schwefelsäure oxydirt wird, und nur Spuren von schwefliger Säure sich nachweisen lassen.

Dass bei meinem Abdampfversuchen nur Schwefelsäure gefunden wurde, mag übrigens auch damit zusammenhängen, dass heisse Flüssigkeiten nur wenig Schwefeldioxyd absorbiren und dieses Wenige, soweit es sich nicht zu Schwefelsäure oxydirt, beim weiteren Abdampfen wieder ausgetrieben wird.

Was die Menge des Schwefels betrifft, die in dem von Schwefelwasserstoff befreiten Leuchtgas enthalten ist, so lässt sich wohl von vorn herein erwarten, dass der Schwefelgehalt in verschiedenen Städten und vielleicht in derselben Stadt zu verschiedenen Zeiten nicht immer der gleiche sein wird. Es liegen darüber zahlreiche Angaben vor, von denen ich zur Orientirung hier einige anführen will.

---

[1] Jahresber. 1876, S. 970.

Per 100 Cubikmeter hat gefunden.

A. W. Hofmann[1] 1860 im Londoner Gas circa 20 *g* Schwefel, — Valentin[2] 1868 im Londoner Gas 30—80 *g* Schwefel, — Knublauch[3] 1882 im Kölner Gas 31—39 *g* Schwefel, — Poleck[4] 1883 im Breslauer Gas circa 27·6 *g* Schwefel.

Als ich nach vorläufigem Abschluss meiner Beobachtungen behufs Publication die vorstehenden Daten sammelte, war ich zugleich bemüht in der Literatur zu suchen, ob nicht ähnliche Beobachtungen wie die von mir angestellten bereits von Anderen gemacht worden sind, denn gerade je auffälliger meine Resultate waren, desto mehr musste es mich wundern, dass bei der allgemeinen Verwendung des Gases in chemischen Laboratorien eine Fehlerquelle, die für so viele chemische Operationen von Bedeutung ist, gänzlich übersehen worden sein sollte. Dem ist auch in der That nicht so. Es liegt bereits eine Anzahl von Beobachtungen vor, die nach derselben Richtung gehen wie die meinigen aber, wie ich vermuthen darf, vielen Anderen ebenso unbekannt geblieben sind, wie mir. Auch scheint es den meisten meiner Vorgänger sowie mir bei Anstellung meiner Versuche ergangen zu sein, insofern Jeder etwas ganz Neues zu finden glaubte.

Die erste einschlägige Beobachtung, die ich finden konnte, rührt von Price[5] her, der angibt, dass auf der äusseren Seite einer kleinen Platinschale geschmolzener Salpeter, über der Bunsenflamme durch $^3/_4$ Stunden erhitzt, 12 *mg* Schwefel in Form von Schwefelsäure aufnimmt. Er räth daher bei Schwefelbestimmungen, die mit Anwendung von geschmolzenem Salpeter gemacht werden, Weingeistflammen statt Gasflammen zu verwenden. Dieselbe Anempfehlung, wahrscheinlich mit Rücksicht auf Price's Notiz, macht Fresenius[6] gelegentlich der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen mit An-

[1] Annal. d. Ch. u. Pharm. 115, S. 293.
[2] Jahresber. 1868, S. 849.
[3] Ber. d. deutsch. ch. Ges. 15, S. 2397 (1882).
[4] Ber. d. deutsch. ch. Ges. 16, S. 1390.
[5] Zeitschr. f. anal. Chemie (1864) 3, S. 483.
[6] Quant. Analyse, 6. Aufl. II, S. 4 u. S. 74.

wendung von geschmolzenem Salpeter. Andere Hinweise auf die aus dem Schwefelgehalt des Gases erwachsenden Fehler, die ja, wie man aus meinen obigen Versuchen sieht, sehr allgemeiner Art sind, habe ich in Fresenius' trefflichem Werke nicht finden können.

Gunning[1] macht aufmerksam, dass Leuchtgas stets Ammoniak enthält, das durch die Flamme nicht verbrannt wird. Er findet schwefelsaures Ammon im destillirten Wasser, nachdem es mit einer Bunsenflamme durch eine Stunde in einer Platinschale erhitzt worden ist. Er empfiehlt daher Vorsicht bei Ammoniakbestimmungen. Über den Ursprung und die Bedeutung der Schwefelsäure spricht sich der Verfasser in dem citirten Auszug seiner Arbeit nicht aus.

Ulex[2] gibt an, dass sich an einer Platinschale, in der grössere Mengen Wasser über dem Bunsenbrenner verdampft werden, aussen, da wo die Flamme den Boden berührt hat, eine schmierige Flüssigkeit ansammelt, die nichts anderes als concentrirte Schwefelsäure ist.

A. Vogel[3] bestätigt diese Angabe und führt an, dass schon zehn Minuten des Erhitzens für den Nachweis der an der Schale aussen angesetzten Schwefelsäure genügend sind. Er findet Schwefelsäure in dem schwarzen Überzug, der sich beim Erhitzen über der Gaslampe auf einem blanken Kupferkessel ansetzt, und gleicherweise Schwefelsäure auf den Fensterscheiben eines mit Gas beleuchteten Locales. Auch erwähnt er eine mündliche Mittheilung Liebig's, wonach Wöhler auf der trüben Oberfläche eines Gaslampencylinders schwefelsaures Natron nachgewiesen hätte. Vogel gibt ferner an, dass Baryumcarbonat, auf einem Drahtgitter mit der Gasflamme erhitzt, beim Auflösen in Salzsäure einen unlöslichen Rückstand hinterlässt. Er schreibt auch der Schwefelsäure den schädlichen Einfluss der Gasbeleuchtung auf Pflanzen zu.

Dass in Folge des Schwefelgehaltes von Leuchtgas sich Schwefelsäure und schwefelsaures Ammon auf die Aussen-

---

1 Zeitschr. f. analyt. Chemie (1868) 7, S. 480.

2 Jahresb. 1871, S. 207.

3 Jahresb. 1871, S. 208 und ferner Chem. Centralbl. III. Folge (1884) 15, S. 719.

fläche einer mit Gasflamme erhitzten Platinschale absetzen, hat später auch A. Wagner,[1] wohl ohne von seinen Vorgängern Kenntniss zu haben, beobachtet.

Church und Davies[2] geben an, dass in mit Gas erleuchteten Räumen lederne Einbanddecken durch die schweflige Säure des Gases, die absorbirt wird und in Schwefelsäure übergeht, in ziemlich kurzer Zeit zerstört werden.

G. Witz[3] findet schweflige Säure in den Wassertropfen, die sich in mit Gas beleuchteten Räumen condensiren, und macht aufmerksam, dass in Folge der Steinkohlenfeuerung die Luft der Städte mit schwefliger Säure verunreinigt ist, wodurch mit Minium hergestellte rothe Placate allmählig weiss werden.

In directerer Beziehung zu dem Inhalt der vorliegenden Mittheilung steht eine Notiz von O. Binder,[4] dem von den früheren Arbeiten nur die oben erwähnte Angabe Wagner's bekannt geworden zu sein scheint. Binder war, so viel ich finden konnte, der erste, (wenn nicht vielleicht Gunning?) der beim Abdampfen über Gasflammen einen Übergang von Schwefelsäure in die abdampfende Flüssigkeit beobachtet hat. Er findet, dass beim Abdampfen von 1 Liter mit etwas Natriumcarbonat versetztem Wasser (einmal auch von reinem Quellwasser) etwa 0·02—0·04 *g* SO_3 aufgenommen werden. Dabei erhitzt er über der freien Gasflamme und hält die Schale mit einem darüber gestülpten Glastrichter bedeckt, welchem Umstande er für die Absorption der Schwefelsäure Bedeutung beimisst.

E. v. Meyer[5] endlich, macht auf Grund von Versuchen, die in seinem Laboratorium von Holtzwart und Bechert ausgeführt worden sind, die Mittheilung, dass destillirtes Wasser, welches auf dem Wasserbade mit Hilfe einer Gasflamme abgedampft wird, Schwefelsäure aufnimmt, die nur aus den Verbrennungsproducten des Gases herstammen kann. 2 *l* Wasser durch sechs Stunden abgedampft lieferten 0·0426 *g* Ba SO_4.

---

[1] Jahresber. 1881, S. 1162.

[2] Jahresber. 1877, S 1215.

[3] Bull. de la soc. chim. (1885). 44, S. 6.

[4] Zeitschr. f. anal. Chemie (1887) 26, S. 607.

[5] J. f. pr. Ch. Neue Folge 42, S. 270. (1890.)

1 *l* Wasser durch zwölf Stunden abgedampft, lieferte 0·0309 *g* Ba SO_4. Er mahnt daher zur Vorsicht bei Ausführung von Wasseranalysen und Schwefelbestimmungen.

Es ist mir selbst nicht anders gegangen, als E. v. Meyer, der offenbar von den vorangegangenen ähnlichen Beobachtungen keine Kenntniss gehabt hat, und das ist auch der Grund, warum ich meine Versuche, die sich nicht an die vorangegangenen anschliessen, sondern ganz unabhängig und ohne Kenntniss von diesen ausgeführt worden sind, in der vorliegenden Mittheilung vorangestellt, und die auf den Gegenstand bezügliche Literatur, die mir erst nach Abschluss meiner Versuche bekannt geworden ist, daran angeschlossen habe.

Wie man aus der vorstehenden Zusammenstellung sieht, sind über diesen Gegenstand bereits nicht wenige Versuche, ausgeführt worden, und wenn ich unter solchen Umständen meine Versuche überhaupt noch zur Veröffentlichung bringe, so geschieht es, weil sie z. B. in Bezug auf den wesentlichen Einfluss, den die chemische Beschaffenheit der abdampfenden Lösung auf die Aufnahme der Schwefelsäure aus den Flammengasen äussert, in Bezug auf das Verhalten von Kalk und von geschmolzenen Alkalicarbonaten zur Gasflamme u. s. f. einiges Neue enthalten. Vielleicht werden diese Versuche in Verbindung mit der daran geschlossenen Zusammenstellung der Versuche Anderer die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr als es bisher der Fall war, auf eine Fehlerquelle bei chemischen Operationen richten, die mir nicht nur bei Schwefelsäurebestimmungen, sondern auch in sehr zahlreichen anderen Fällen von erheblicher Bedeutung zu sein scheint.

IX. SITZUNG VOM 24. MÄRZ 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft IX—X (November bis December 1891), Abth. II. a des 100. Bandes der Sitzungsberichte und das Heft I—II (Jänner—Februar 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath G. Tschermak übersendet einen vorläufigen Bericht von Prof. Dr. Friedrich Becke in Prag über seine mit Unterstützung der kaiserl. Akademie ausgeführten Untersuchungen über den Bau und die krystallinischen Schiefer des Hohen Gesenkes (Altvatergebirge).

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. Ign. Klemenčič: »Über das Verhalten des Eisens gegen elektrische Schwingungen«.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Franz Müller in Siegenfeld vor, welches die Aufschrift führt: »Hilfsmittel für den Rechenunterricht.«

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung, betitelt: „Über den mikroskopischen Nachweis der Kohle in ihren verschiedenen Formen, und über die Übereinstimmung des Lungenpigmentes mit Russkohle."

Das w. M. Dir. E. Weiss spricht über den von Denning zu Bristol in der Nacht vom 18. auf 19. März aufgefundenen teleskopischen Kometen.

Das w. M. Herr Hofrath J. Hann überreicht und bespricht eine gedruckte Abhandlung, betitelt: »Magnetische Beob-

achtungen an den Küsten der Adria in den Jahren 1889 und 1890«, ausgeführt auf Anordnung des k. und k. Reichs-Kriegs-Ministeriums (Marine-Section) und berechnet von den Herren F. Laschober, k. und k. Fregatten-Capitän, und W. Kesslitz, k. und k. Linienschiffs-Lieutenant. (Beilage zu den »Mittheilungen aus dem Gebiete des Seewesens.«) Pola, 1892

Herr Dr. H. Strache, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht folgende zwei Arbeiten aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an dieser Hochschule:

1. »Verbesserungen an der Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs und des Acetons«, von Dr. H. Strache.
2. »Oxydation des Phenylhydrazins mit Fehling'scher Lösung«, von Dr. H. Strache und M. Kitt.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier de Monaco, Sur une nouvelle Carte des courants de l'Atlantique Nord. (Mit 1 Karte.) Paris, 1892; 4°.

Risley H. H., The Tribes and Castes of Bengal. Anthropometric Data. Vol. I and II. Calcutta, 1891; 8°.

Verbesserungen an der Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs und des Acetons

von

Dr. **H. Strache.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

(Mit 2 Textfiguren.)

Vor Kurzem[1] veröffentlichte ich eine, über Anregung des Herrn Prof. Benedikt ausgearbeitete Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs der Aldehyde und Ketone. Sie beruht auf der Einwirkung von überschüssigem Phenylhydrazin auf dieselben und der quantitativen Ermittelung des Überschusses durch Oxydation des letzteren mit Fehling'scher Lösung, indem der dabei freiwerdende Stickstoff gemessen wird. Die Genauigkeit der Methode liess jedoch viel zu wünschen übrig; namentlich nöthigte mich eine Reihe, am Schluss dieser Mittheilung zusammengestellter Versuche, deren Resultate oft Abweichungen bis über zwei Procent zeigten, an eine Verbesserung der Methode zu schreiten.

Meine erneuten Untersuchungen haben ergeben, dass die erwähnte Methode im Wesentlichen mit zwei Fehlerquellen behaftet war, die allerdings, nach entgegengesetzten Richtungen wirkend, sich gegenseitig annähernd aufhoben und deshalb nicht leicht zu entdecken waren, jedoch die Unsicherheit des Resultates bedingten.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 524.

E. Fischer hat nachgewiesen, dass bei der Oxydation des Phenylhydrazins mit kalter Fehling'scher Lösung Anilin gebildet werde. Kalte Fehling'sche Lösung konnte demnach sicher nicht allen Stickstoff des Phenylhydrazins frei machen, also war es von Vortheil, die Temperatur bei der Zersetzung des Phenylhydrazins möglichst hoch zu wählen.

Der in meiner ersten Abhandlung beschriebene Apparat gestattet jedoch nicht, beide Flüssigkeiten (Phenylhydrazinlösung und Kupferlösung) siedend heiss zu verwenden. Ich habe daher versucht, den Stickstoff durch Einfliessenlassen der zu untersuchenden Lösung in kochende Fehling'sche Lösung in einem weiter unten zu beschreibenden Apparate frei zu machen. In der That zeigte es sich, dass dann beträchtlich grössere Mengen Stickstoff entwickelt werden, dass hiemit die Zersetzung nach dem erst angegebenen Verfahren keine vollständige war.

Verwendet man nun aber reines salzsaures Phenylhydrazin und nimmt die Ablesung des entwickelten Gasvolumens und dessen Reduction auf 0° und 760 *mm* wie gewöhnlich unter Berücksichtigung von Temperatur, Barometerstand und Tension des Wasserdampfes vor, so findet man stets zu viel Stickstoff.

Die Ursache dieser Erscheinung ergab sich bald bei der genaueren Betrachtung der Oberfläche des das Gas absperrenden Wassers. Dort ist ein kleines Tröpfchen einer öligen Flüssigkeit bemerkbar; eine Untersuchung über die Einwirkung der Fehling'schen Lösung auf Phenylhydrazin, die ich in Gemeinschaft mit Herrn stud. chem. M. Kitt ausgeführt habe und die anschliessend an diese Abhandlung mitgetheilt wird, hat uns gezeigt, dass dieses Tröpfchen Benzol ist, welches vermöge seiner hohen Dampftension das Gasvolum beträchtlich vermehrt.

In der That wird das Volum durch Zusatz von Benzol kaum vergrössert; dies beweist, dass die hohe Tension des Benzoldampfes bereits vorhanden ist.

Um den einen Fehler (unvollständige Zersetzung) zu beseitigen und den anderen (Tension des Benzoldampfes) unschädlich zu machen, verfahre ich wie folgt.

200 cm^3 der Fehling'schen Lösung (100 cm^3 Kupferlösung, 100 cm^3 alkalische Seignettesalzlösung) werden in einem etwa $^3/_4$ bis 1 *l* fassenden Kolben *A* zum Sieden erwärmt und aus dem Kolben *B* ein heftiger Strom von Wasserdampf eingeleitet, um das durch die Ausscheidung des Kupferoxyduls bedingte lästige Stossen zu vermeiden. Sobald ein starker Dampfstrom dem Entbindungsrohre *R* entweicht, wird dasselbe

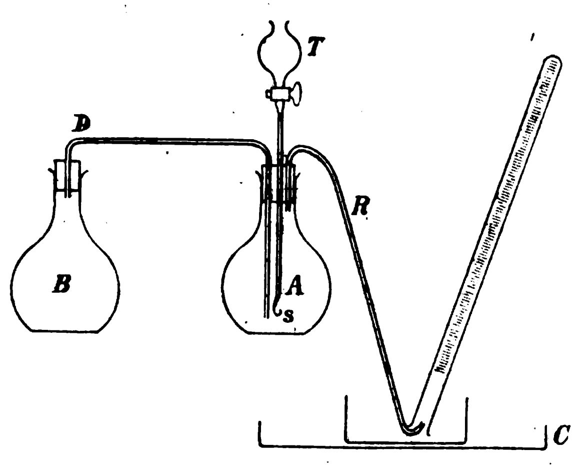


Fig. 1.

unter Wasser gebracht und das Kochen fortgesetzt, bis alle Luft aus dem Apparate durch Wasserdampf verdrängt ist. Damit dies rasch geschehe, sollen die Rohre *D* und *R* nicht weiter als bis zum Rande in die entsprechenden Pfropfen eingesteckt sein. Trotzdem bleibt es aber unmöglich, die letzten Reste der Luft auszutreiben; der dadurch entstehende Fehler kann jedoch vermittelst einer blinden Probe beseitigt werden. Ich komme später nochmals darauf zurück.

Nach dem Aufsetzen des Messrohres kann nun die Phenylhydrazin enthaltende Lösung durch den Hahntrichter *T*, dessen Rohr vor der Zusammenstellung des Apparates mit Wasser gefüllt wurde, eingelassen werden. Das Trichterrohr ist am unteren Ende (*s*) ausgezogen und hakenförmig gekrümmt, um das Aufsteigen von Gasblasen in dasselbe zu vermeiden. War

die einfliessende Lösung kalt, so darf sie nicht zu rasch eingelassen werden, da sonst durch die plötzliche Abkühlung das Sperrwasser zurücksteigen könnte.

Die Ausscheidung des Kupferoxyduls beginnt sofort unter Aufschäumen. Der Trichter wird zweimal mit heissem Wasser nachgespült. Bei genügend heftigem Kochen erfolgt die Abspaltung und Verdrängung des Stickstoffs (bis auf die wiederum nicht zum Verschwinden zu bringenden kleinen Bläschen) durch Wasserdampf so rasch, dass die ganze Operation nur 2 bis 3 Minuten beansprucht. Das Messrohr wird nun in kaltes Wasser gebracht. Um es bequem aus der Wanne, dessen Wasser sich durch den Dampf beträchtlich erhitzt hat, nehmen zu können, verdrängt man letzteres durch kaltes Wasser. Die flache Tasse *C* nimmt das überlaufende warme Wasser auf.

Nach Beendigung einer jeden Bestimmung kann sofort mit der nächsten begonnen werden, wenn man ein neues Messrohr aufsetzt, ohne dass der Apparat auseinandergenommen werden müsste, denn 200 cm^3 Fehling'scher Lösung reichen vollständig hin, um 150 cm^3 Stickstoff frei zu machen, also bequem für 3 bis 4 Carbonylbestimmungen.

Um sicher zu sein, dass das Gasvolum mit Benzoldampf gesättigt ist, lässt man mittelst einer unten umgebogenen Pipette einige Tropfen Benzol in dem Messrohr aufsteigen, bringt in einen Raum von möglichst gleichmässiger Temperatur, lässt einige Stunden stehen und liest ab.

Die Reduction des Volums auf 0° und 760 *mm* Druck geschieht dann unter Berücksichtigung der Tension des Benzoldampfes, vermehrt um die des Wasserdampfes.

Nach Regnault beträgt die Tension des Benzoldampfes bei

15° . . . . 60·0 *mm*,
20° . . . . 76·3,
25 . . . . 96·1;

die folgende Tabelle wurde durch Interpoliren und Hinzuzählen der entsprechenden Wassertension berechnet.

Temperatur	Tension: Benzol+Wasser
15°	72·7 *mm*
16	76·8
17	80·9
18	85·2
19	89·3
20	93·7
21	98·8
22	103·9
23	109·1
24	114·3
25	119·7

Einige Versuche zur Gehaltsbestimmung einer Lösung von freiem Phenylhydrazin in verdünntem Alkohol ergaben die nachstehenden Resultate.[1]

Ich verwendete je 10 cm^3 der Lösung. Beim Versuche IV erhitzte ich vor Ausführung der Bestimmung die Phenylhydrazinlösung 10 Minuten lang im offenen Becherglase am Wasserbad, um mich davon zu überzeugen, dass sich unter diesen Umständen kein Hydrazin verflüchtige.

Zum Versuche V wurde die Lösung mit 0·5 cm^3 Eisessig 10 Minuten, bei VI mit 2·5 cm^3 Eisessig $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erwärmt, um zu erkennen, dass auch dieser ohne Einwirkung sei.

V = abgelesenes Volum,
t = Temperatur,
Bo = Barometerstand,
N = Gewicht des entwickelten Stickstoffs.

[1] Es wurde vor der Ablesung kein Benzol zugesetzt, sondern angenommen, dass das Gas schon mit Benzoldampf gesättigt sei. Die Resultate dürften daher um Weniges zu niedrig sein, und besitzen noch nicht die wünschenswerthe Genauigkeit.

	$V\ cm^3$	t°	$Bo\ mm$	$N\ g$	% Phenylhydrazin
I	31·7	15·8	748·5	0·03329	1·285
II	31·9	15·8		0·03354	1·294
III	33·7	20·0		0·03404	1·313
IV	34·2	20·0		0·03455	1·333
V	36·7	21·2		0·03656	1·412
VI	31·5	16·8		0·03267	1·261

Reines salzsaures Phenylhydrazin lieferte bei der Zersetzung nach dieser Methode die folgenden Zahlen.

g = Gewicht des verwendeten salzsauren Phenylhydrazins,

Vo = reducirtes Volum,

Vo' = reducirtes Volum, berechnet auf 1 g salzsaures Phenylhydrazin.

Die übrigen Bezeichnungen wie bei der vorhergehenden Tabelle.

	g	$V\ cm^3$	t°	$Bo\ mm$	$Vo\ cm^3$	Vo' gef.	Vo' ber.	% N gef.	% N ber.
I	0·4164	82·8	19·8	752·0	67·0	160·8	154·6 (gefunden im Mittel: 159.7	20·2	19·4
II	0·5523	106·0	19·8	752·0	85·7	155·2		19·5	
III	0·3687	73·5	20·2	754·2	59·5	161·3		20·3	
IV	0·3967	78·3	20·2	754·2	63·3	159·7		20·1	
V	0·1715	33·0	18·2	757·0	27·3	159·2		20·0	
VI	0·0834	16·2	18·2	757·0	13·4	161		20·2	
VII	0·3062	59·7	18·2	757·0	49·4	161·4		20·3	
VIII	0·3974	76·3	18·2	757·0	63·2	158·9		20·0	

Es werden also auf diese Weise sehr constante, wenn auch etwas zu hohe Resultate erhalten; dieser letztere Fehler ist durch die oben erwähnte unvollkommene Verdrängung der Luft bedingt, lässt sich aber für die Bestimmung des Carbonylsauer-

stoffs unschädlich machen, wenn man nicht die nach der Theorie berechnete, aus 1 g salzsaurem Phenylhydrazin entwickelte Stickstoffmenge (154·6) der Berechnung zu Grunde legt, wie dies früher geschah, sondern dieselbe für einen gegebenen Apparat unter gegebenen Bedingungen durch eine blinde Probe ermittelt (im vorliegenden Falle also 160 cm^3) und dann annähernd gleiche Mengen salzsauren Phenylhydrazins zur Einwirkung auf die Aldehyde und Ketone verwendet.

Alle übrigen, hier nicht besprochenen Operationen zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs bleiben die gleichen, wie bei der erst angegebenen Methode.

Ich stelle im Folgenden die Resultate zusammen, die ich mit diesem abgeänderten Verfahren erhalten habe.

s = Gewicht der Substanz,

g = Gewicht des salzsauren Phenylhydrazins.

Substanz	Formel	Lösungsmittel	s	g	V	t	Bo	$g.160 - 2\,Vo$	% O	
									gefunden	berechnet
Aceton. Aus der Bisulfitverbindung dargestellt	$(CH_3)_2CO$	Wasser	0·792	2·8201	89·2	17·4	745	305·1	27·65	27·59
			0·792	2·9812	52·4[1]	17·4	745	305·3[1]	27·67	
			0·792	3·1276	57·8[1]	17·4	745	311·1[1]	28·19	

[1] Von der auf 100 cm^3 verdünnten Reactionslösung wurden nur 25 cm^3 zur Zersetzung verwendet, daher ist hier einzusetzen: $g.160-4\,Vo$.

Substanz	Formel	Lösungsmittel	s	g	V	t	Bo	$g.160 - 2 Vo$	% O gefunden	% O berechnet
Cuminol	$C_6H_4 \langle ^{C_3H_7}_{CHO}$	ohne Lösungsmittel	0·2663	0·6560	38·7	15·6	748	40·2	10·83	10·81
			0·2247	0·5948	36·5	15·6	748	34·1	10·89	
			0·3790	0·7627	40·8	15·6	748	53·7	10·17	
		verdünnte Essigsäure	0·2143	0·5036	32·1	19·8	748	29·0	9·71	
			0·2844	0·6256	37·6	19·8	748	39·7	10·02	
			0·3278	0·6124	32·2	19·8	748	46·1	10·09	
		Alkohol	0·2259	0·5720	36·1	17·6	743	32·7	10·39	
			0·2149	0·6806	48·9	17·6	743	29·2	9·76	
			0·2442	0·5609	33·8	17·6	743	34·6	10·17	
Piperonal	$C_6H_3 (CHO)(CH_2 \cdot O \cdot CH_2)$	Alkohol	0·2926	0·5292	25·6	16·2	762	41·1	10·08	10·67
Benzoïn	C_6H_5-CO / C_6H_5-CHOH	Alkohol	0·2370	0·5136	34·5	17·0	762	24·0	7·27	7·55
		verdünnte Essigsäure	0·2802	0·5814	37·8	17·0	762	29·2	7·48	

Zimmtaldehyd-schwefligsaures Natron	$CH{-}C_6H_5$ ‖ $CH{-}CHO.$ $.NaHSO_3$	Alkohol	0·1564	0·4120	61·0[1]	16·0	762	14·0[1]	6·43	6·78
Condensations-product des Acetaldehyds, dargestellt von A. v. Bitho und Zeisel[2]	$C_{13}H_{14}O_2$?	Alkohol	0·8158	1·1001	36·8	19·6	744	117·1	10·30	für 1 *O*
		verdünnte Essigsäure	0·5225	0·6368	21·5	19·6	744	67·5	9·28	9·64
		ohne Lösungsmittel	0·4624	0·7344	31·7	18·8	745	66·2	10·28	

Merkwürdige Resultate ergaben Benzil und Benzophenon. Beide gaben bei Verwendung von Alkohol als Lösungsmittel gerade die Hälfte der berechneten Menge an Carbonylsauerstoff. Beim Benzil ist dies vielleicht dadurch zu erklären, dass eben nur eine der beiden Ketongruppen in Reaction tritt, auch wurde bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel die »Carbonylzahl« (gefundene Procente Carbonylsauerstoff)

---

[1] Es wurde die gesammte Reactionslösung zersetzt, daher: *g*. 160— *Vo*.

[2] Siedepunkt 159—163° bei 16·5 *mm* Druck. Noch nicht veröffentlicht; Herr Prof. Zeisel hatte die Freundlichkeit, mir diese Substanz zur Untersuchung zu übergeben. Die beiden ersten Zahlen sind bei ¼stündigem, die letzte bei zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Beim Kochen mit absolutem Eisessig wurden die Zahlen 13·78 und 14·65% O erhalten.

etwas erhöht, noch mehr beim Kochen mit concentrirtem Eisessig unter Zusatz von Chlorzink, doch sind diese letzteren Zahlen nicht verlässlich, weil salzsaures Phenylhydrazin allein unter diesen Umständen auch ein wenig angegriffen wird, wie ein besonderer Versuch zeigte.

Bei Benzophenon hingegen bleibt das merkwürdige Verhalten einstweilen ohne Erklärung.

Zu den nachstehenden Angaben über Benzil und Benzophenon ist noch zu bemerken, dass die Dauer des Erhitzens bei den einzelnen Proben zwischen $^1/_4$ bis $2^1/_2$ Stunden variirte, jedoch ein wesentlicher Einfluss der Zeit auf das Ergebniss nicht beobachtet wurde.

Substanz	Formel	Lösungsmittel	s	g	V	t	Bo	$g.160 - 2 Vo$	% O gefunden	% O berechnet
Benzil Verbrennung: 79·58% C. 5·14% H, berechnet: 80·00% C. 4·76% H	$(C_6H_5)_2(CO)_2$	Alkohol	0·2651	0·5964	39·6	17·6	762	29·1	7·88	für 1 O: 7·62
			0·2053	0·6422	52·0	17·0	740	17·9	6·26	
			0·3196	0·5521	32·8	16·0	743	34·0	7·68	
		in wenig Eisessig gelöst, mit wässeriger Ph.-Lösung erwärmt	0·1708	0·7050	54·4	17·6	762	21·6	9·08	
			0·3284	0·5045	26·6	17·6	734	38·0	8·30	
			0·2970	0·6548	39·3	17·6	734	41·6	10·05	
			0·2850	0·6033	36·2	17·6	734	38·4	9·67	

Benzil Verbrennung: 79·58% C. 5·14% H, berechnet: 80·00% C. 4·76% H	$(C_6H_5)_2(CO)_2$	beides in Eisessig gelöst, mit 5 *g* trockenem Na$\overline{Ac}$ gekocht	0·2931	0·6144	38·1	19·8	742	37·4	9·16
		ebenso mit 1 *g* Na$\overline{Ac}$ und 1 *g* $ZnCl_2$	0·2873	0·6370	36·2	19·8	742	44·2	11·04	für 2 O: 15·24
		Ebenso mit:								
		2 *g* $ZnCl_2$	0·2676	0·6181	32·7	18·8	755	45·2	12·12	
		5 *g* $ZnCl_2$	0·2354	0·6577	37·4	18·8	755	43·8	13·35	
		10 *g* $ZnCl_2$	0·3086	0·5136	14·0	18·8	755	59·2	13·77	
Benzophenon Verbrennung; gefunden 85·62% C 5·76% H, berechnet 85·7 % C 5·5 % H	$(C_6H_5)_2CO$	Alkohol	0·3223	0·5534	42·5	18·8	762	18·0	4·01	
			0·3654	0·6626	52·0	17·0	740	21·1	4·14	
		in wenig Eisessig gelöst, mit wässeriger Ph.-Lösung erwärmt	0·3908	0·5334	37·4	18·8	762	23·3	4·28	8·79
			0·3750	0·7570	60·2	17·0	740	22·8	4 36	

Von Interesse wäre es auch, das Verhalten von Phloroglucin und Hexamethylphloroglucin zu Phenylhydrazin genauer zu verfolgen. Ich habe jedoch nur vier Versuche angestellt, die mir zeigten, dass beide darauf einwirken, und zwar das Phloroglucin sehr leicht, unter Ausscheidung einer braunschwarzen Substanz, sein Hexamethylderivat dagegen nur in geringem Masse. Es ist jedoch nicht möglich, aus diesen wenigen Versuchen irgend einen weiteren Schluss zu ziehen.

Als Lösungsmittel wurde Alkohol verwendet.

Substanz	Formel	Dauer des Erhitzens [1]	*s*	*g*	*V*	*t*	*Bo*	*g*.160 —2 *Vo*	% O	
									gefunden	berechnet
Phloroglucin	$C_6H_6O_3$	1/4 Stunde	0·2627	1·0618	35·0	19·4	747	113·6	31·04	für 3 O
		1 »	0·2088	1·0443	13·9	18·2	745	144·5	49·68	38·10
Hexamethylphloroglucin [2]	$C_6(CH_3)_6O_3$	1/4 Stunde	0·2449	1·0665	98·0	19·4	747	12·9	3·79	für 3 O
		1 »	0·1880	0·7890	71·5	18·2	745	10·0	3·82	22·86

Zum Schlusse will ich noch die Resultate von einigen, bisher noch nicht veröffentlichten Bestimmungen anführen, die ich noch nach der ursprünglichen Methode ausgeführt und berechnet habe.

---

[1] Am Wasserbade.

[2] Durch die freundliche Vermittlung des Herrn Prof. Zeisel erhalten.

Substanz	Formel	s	g	V	t	Bo	$g.154\cdot63$ $-2\,Vo$	% O	
								gefunden	berechnet
Önanthol	$CH_3(CH_2)_5CHO$	0·2835	0·5926	14·6	19·1	757·0	65·0	16·5	14·04
Cuminol	$C_6H_4 \langle {C_3H_7 \atop CHO}$	0·3825 0·3673	0·6526 0·6314	23·4 18·2	17·5 18·0	739·1 741·1	59·0 65·0	11·1 12·7	10·81
Zimmtaldehyd-schwefligsaures Na	$CH{=}CH{-}C_6H_5$ | $CHO.NaHSO_3$	0·3876	0·5583	19·7	17·0	756·5	50·1	9·3	6·78
Piperonal	$C_6H_3 \langle {CH_2 \atop CH_2} \rangle O$, CHO	0·4807 0·3717	0·9080 0·8126	27·5 38·0	16·7 17·6	751·7 746·5	90·1 56·9	13·3 10·9	10·67
Benzoin	$C_6H_5.CO.CHOH.C_6H_5$	0·4121	0·5022	22·8	20·0	742·9	36·8	6·4	7·55
Benzil	$(C_6H_5)_2(CO)_2$	0·3728	0·7270	37·4	20·8	745·2	45·9	8·8	1 O: 7·62 2 O: 15·24
Brenztraubensäure	$CH_3.CO.COOH$	0·3848	1·0142	34·8	18·1	744·3	94·2	17·6	18·18

Substanz	Formel	s	g	V	t	Bo	$g.154 \cdot 63 - 2\,Vo$	% O	
								gefunden	berechnet
Lävulinsäure	$CO-CH_3$	0·3807	1·0871	46·2	17·0	756·6	83·2	15·7	13·80
	$\mid$ CH_2	0·4254	0·7770	32·6	17·5	746·5	61·1	10·3	
	$\mid$ CH_2	0·4254	0·7770	10·01[1]	18·0	746·5	75·01[1]	12·7	
	$\mid$ $COOH$	0·3502	0·7080	30·8	19·3	746·5	54·2	11·1	

Ich habe nur noch zu bemerken, dass aus den bisher bestimmten Carbonylzahlen verschiedener Substanzen hervorgeht, dass die Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffs wohl für die meisten Substanzen anwendbar, jedoch auf manche Körperclassen mit Vorsicht anzuwenden ist. Chinone, ferner Substanzen mit der Gruppe —CO—NH— wurden bisher noch nicht geprüft,

Immerhin glaube ich annehmen zu dürfen, dass das besprochene Verfahren bei der Erschliessung der Constitution verschiedener Verbindungen seine Dienste leisten wird.

---

[1] Von der auf 100 cm^3 verdünnten Lösung wurden nur 20 cm^3 zur Zersetzung verwendet, daher ist hier einzusetzen: $g.154 \cdot 63 - 5\,Vo$.

Quantitative Bestimmung des Acetons.

Natürlich liefert diese abgeänderte Methode zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffs in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des Acetons viel verlässlichere Resultate, als die frühere, und ihre Durchführung beansprucht so wenig Zeit, dass man bequem im Laufe einer Stunde drei bis vier Acetonbestimmungen (inclusive Wägungen) nebeneinander vorbereiten und hintereinander in den Zersetzungsapparat bringen kann.

Alle Einzelnheiten ergeben sich von selbst aus allem Vorhergesagten, doch will ich dieselben hier noch einmal kurz zusammenfassen:

1. Abwägen des salzsauren Phenylhydrazins (Gewicht g); Zusatz der circa 1·5fachen Menge essigsauren Natrons, Lösen in warmem Wasser.

2. Zufliessenlassen einer gemessenen Menge ($s\,cm^3$) der zu untersuchenden Acetonlösung.

3. Viertelstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade.

4. Abkühlen, Verdünnen auf 100 cm^3, Abpipettiren von 50 cm^3, Einbringen in den Hahntrichter.

5. Einfliessenlassen in die siedende Fehling'sche Lösung, Auffangen des Stickstoffs.

6. Einführen einiger Tropfen Benzol in das Messrohr — nach einigem Stehen: Ablesung (V, t, B).

Der Acetongehalt A in Grammen ergibt sich aus der Formel: $A = [g \cdot 160$[1]$- 2\,Vo] . 0 \cdot 002595$.

Die Resultate sind meistens bis auf mehrere Hundertstel-Procente genau, selten zeigen sich Abweichungen von einem Zehntel-Procent.

Die Lösung I wurde durch Verdünnen von 50 cm^3 reinem Aceton (spec. Gew. bei 19·8°: 0·792) auf 500 cm^3 gewonnen.

II und III sind verdünntere Lösungen,

IV wurde durch fünffache Verdünnung von II und

V durch zehnfache Verdünnung von III gewonnen;

VI erhielt ich durch zehnfache Verdünnung der letzteren Lösung (V).

---

[1] Vergl. Seite 317.

Lösung	s cm³	g	V	t	Bo	g.160 —2 Vo	% Aceton	
							gefunden	berechnet
I	10	2·8201	89·2	17·4	745	305·1	7·917	7·92
	10	2·9812	52·4[1]	17·4	745	305·3[1]	7·923	
	10	3·1276	57·8[1]	17·4	745	311·1[1]	8·070	
	10	2·8743	100·0	19·2	749	297·9	7·731[2]	
II	20	0·7106	28·6	20·2	732	69·1	0·896	(Mittel: 0·880)
	10	0·3387	15·8	21·6	739	29·7	0·770	
	20	0·7604	31·2	21·6	739	73·2	0·950	
	50	1·3335	25·2	21·6	739	174·2	0·904	
III	10	0·7723	31·0	18·6	738	77·0	1·999	(Mittel: 1·915)
	10	0·6191	17·0	18·2	733	71·9	1·866	
	10	0·7136	26·7	18·2	733	71·6	1·859	
	10	0·6740	20·6	19·4	747	74·6	1·937	
IV	50	0·4221	23·9	20·6	736	30·1	0·156	0·176
	50	0·4132	23·8	20·6	736	28·8	0·150	
	50	0·2721	13·8	20·6	736	21·9	0·109	
V	50	0·3646	18·3	19·0	747	28·7	0·149	0·192
	50	0·3728	18·3	19·0	747	30·0	0·156	
VI	50	0·0627	3·2	20·2	753	4·87	0·0254	0·0192

Um sehr stark verdünnte Acetonlösungen zu analysiren, treibt man aus einer grösseren Menge der Lösung das Aceton durch Kochen unter gleichzeitigem Durchsaugen eines Luftstromes aus und fängt dasselbe in der Lösung von essigsaurem Natron und salzsaurem Phenylhydrazin, die sich in einem

[1] Nur ein Viertel der Lösung zersetzt, daher $g.160-4\,Vo$.

[2] Nach achttägigem Stehen der Acetonlösung.

zweckentsprechenden Absorptionsrohre befindet (siehe beistehende Figur), auf.

A enthält die zu prüfende Lösung, *B* die Phenylhydrazinlösung. Kühlung ist hiebei nicht nothwendig.

5 cm^3 der Lösung V (enthaltend 0·0096 *g* Aceton), auf 2 *l* mit Wasser verdünnt und eine Viertelstunde im Sieden erhalten, gaben hiebei schon alles Aceton ab.

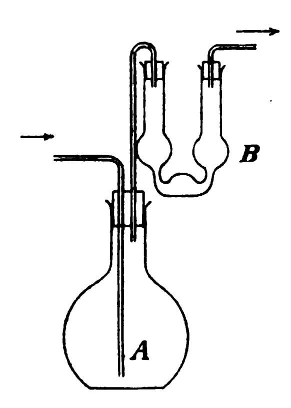


Fig. 2.

Zur Zersetzung wurde die Gesammtmenge der im U-Rohre befindlichen Flüssigkeit verwendet.

$g = 0 \cdot 0653\, g,$
$V = 8 \cdot 9\, cm^3,$
$t = 20 \cdot 0°,$
$Bo = 750\, mm,$
$g.160 - Vo = 3 \cdot 3\, cm^3.$

	Gefunden	Berechnet
% Aceton .	0·000428	0·00048

Mit der quantitativen Bestimmung des Acetaldehydes und der Bestimmung des Acetons neben Aldehyd bin ich noch beschäftigt; wie ein Vorversuch zeigte, scheint sich auch Alkohol durch Überführung in Aldehyd und Essigsäure quantitativ bestimmen zu lassen.

Oxydation des Phenylhydrazins mit Fehling'scher Lösung

von

Dr. **H. Strache** und **M. Kitt.**

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Wie E. Fischer[1] nachgewiesen hat, wird Phenylhydrazin durch kalte Fehling'sche Lösung zu Benzol und Anilin oxydirt. Der Eine von uns zeigte dagegen vor Kurzem,[2] dass Phenylhydrazin und dessen Salze beim Zusammenbringen mit heisser Fehling'scher Lösung sämmtlichen Stickstoff gasförmig abspalten und gründete auf dieses Verhalten eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Phenylhydrazins und in zweiter Linie zur Bestimmung des Carbonylsauerstoffes der Aldehyde und Ketone.

Die Bildung von Anilin schien demnach bei Anwendung höherer Temperaturen ausgeschlossen. Es war von Wichtigkeit, dies durch genauere Untersuchung der Reaction und durch Isolirung der entstehenden Oxydationsproducte zu beweisen.

Wir haben zunächst die zur Oxydation nöthige Menge Fehling'scher Lösung titrimetrisch bestimmt. Der Gehalt der Kupferlösung wurde gewichtsanalytisch ermittelt, 10 cm^3 (0·2193 *g* CuO) derselben wurden dann in einer Porzellanschale mit dem gleichen Volumen alkalischer Seignettesalzlösung (350 *g* Seignettesalz, 260 *g* Ätzkali im Liter) versetzt, zum Sieden erhitzt und während des Kochens mit einer Lösung von salz-

---

[1] Annal., 190, 101.

[2] Monatshefte für Chemie, XII, 524

saurem Phenylhydrazin von bekanntem Gehalt bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt.

Die nachstehende Tabelle stellt die erhaltenen Resultate zusammen:

Cubikcentimeter	1 cm^3 = Gramm $C_6H_5N_2H_3.HCl$	Verbrauch an Grammen $C_6H_5.N_2H_3$	Vorhandenes CuO	100 Theile $C_6H_5.N_2H_3$ brauchen CuO
33·6	0·003938	0·098907	0·2193	221·7
31·0	0·003938	0·091253		240·3
29·5	0·004500	0·099218		221·2
10·0	0·014685	0·109756		199·8

1 Molekül Phenylhydrazin benöthigt daher zur Oxydation beiläufig 3 Moleküle CuO:

Gefunden im Mittel	Berechnet
220·7	219·4

oder: Zur Oxydation von 2 Molekülen Phenylhydrazin sind 3 Atome Sauerstoff nothwendig.

Nach Baeyer[1] gehen bei der Einwirkung von wässriger Kupfervitriollösung die freien Hydrazine in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über, nach der Gleichung:

$$C_6H_5NHNH_2 + O = C_6H_6 + N_2 + H_2O.$$

In unserem Falle musste jedoch eine höhere Oxydation eingetreten sein, und es war vorauszusehen, dass sich neben dem Benzol Phenol bilde:

$$2C_6H_5NHNH_2 + 3O = C_6H_6 + C_6H_5OH + 2N_2 + 2H_2O.$$

In der That konnten wir beide Substanzen aus dem Reactionsproducte isoliren.

Zur Ausführung der Oxydation wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben je 2 *l* der Fehling'schen Lösung zum Sieden erhitzt und durch ein Trichterrohr in kleinen Partien eine heisse Lösung von 13 *g* salzsaurem Phenyl-

[1] Berl. Ber., XVIII, 90.

hydrazin eingetragen. Die anfangs stürmische Reaction mässigte sich bald. Nach kurzem weiteren Kochen zur Vervollständigung der Reaction wurde abdestillirt.

Neben Wasser erhält man ein auf dem Wasser schwimmendes Öl. Um die eventuell gebildeten Basen von neutralen Substanzen zu trennen, wurde das Destillat mit Salzsäure versetzt und einer nochmaligen Destillation unterworfen.

In der zurückbleibenden salzsauren Lösung konnte kein Anilin nachgewiesen werden (Chlorkalkreaction), auch hinterliess sie beim Eindampfen keinen Rückstand. Somit waren durch die Oxydation des Phenylhydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung keine basischen Producte entstanden.

Das aus der salzsauren Lösung abdestillirte Öl wurde mittelst eines Scheidetrichters vom Wasser getrennt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Es siedete constant bei 83° (uncorr.), ebenso ergab die Verbrennung Resultate, welche mit den für Benzol berechneten übereinstimmten.[1]

I. 0·1450 *g* Substanz gaben 0·4925 *g* CO_2 und 0·0963 *g* H_2O entsprechend 0·1343 *g* Kohlenstoff und 0·0107 *g* Wasserstoff.

II. 0·1238 *g* Substanz gaben 0·4177 *g* CO_2 und 0·0860 *g* H_2O entsprechend 0·11392 *g* Kohlenstoff und 0·00956 *g* Wasserstoff.

	Gefunden		Berechnet für C_6H_6
	I.	II.	
C	92·63	92·02%	92·31%
H	7·38	7·72	7·69

Die von der ersten Destillation hinterbliebene stark alkalische Lösung musste die gebildeten Phenole und Säuren enthalten. Sie wurde mit Salzsäure angesäuert, von den sich ausscheidenden Chloralkalien abfiltrirt, mit wenig Wasser nachgewaschen und nun mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine intensiv nach Phenol riechende Flüssigkeit,

[1] Die Verbrennungen wurden mit den von F. Blau (Monatshefte für Chemie, X, 357) eingeführten, sehr empfehlenswerthen Verbesserungen durchgeführt.



welche bei der fractionirten Destillation nach dem Abtreiben der letzten Reste des Äthers und des Wassers (35—102°) zwischen 182—183° (uncorr.) vollständig überdestillirte. Das farblose Destillat gab alle charakteristischen Reactionen des Phenols (Bromwasser, Eisenchlorid, Chlorkalk).

Eine Brombestimmung in dem aus schwach saurer Lösung mit Bromwasser gefällten Tribromphenol lieferte folgende Zahlen:

0·1148 *g* Substanz gaben 0·1937 *g* Bromsilber entsprechend 0·08248 *g* Brom.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2Br_3OH$
Br	71·79%	72·50%

Um noch genauere Einsicht in den Oxydationsprocess zu gewinnen, haben wir schliesslich noch die Menge des sich bildenden Phenols quantitativ ermittelt.

3·2440 *g* salzsaures Phenylhydrazin wurden, wie oben erwähnt, mit 600 cm^3 Fehling'scher Lösung oxydirt, angesäuert, mit Äther ausgeschüttelt, der ätherischen Lösung das Phenol durch Schütteln mit Kalilauge entzogen und in der schwach angesäuerten Lösung das Phenol durch Fällung als Tribromphenol bestimmt.

3·2440 *g* salzsaures Phenylhydrazin lieferten 0·7180 *g* Tribromphenol, entsprechend 0·2039 *g* Phenol, oder 8·41% des angewandten Phenylhydrazins (berechnet auf die freie Base).

Da sich nach der eingangs erwähnten Gleichung 43·52% Phenol bilden sollten, andere Oxydationsproducte aber nicht aufgefunden werden konnten, ist anzunehmen, dass ein Theil des Sauerstoffes eine tiefer greifende Zersetzung des Phenylhydrazins (zu Essigsäure, Kohlensäure etc.) bewirkt.

Wir begnügen uns damit, die für die quantitative Bestimmung des Phenylhydrazins, des Carbonylsauerstoffes, des Acetons etc. wichtige Thatsache nachgewiesen zu haben, dass bei der Oxydation des Phenylhydrazins mit siedender Fehling'scher Lösung Benzol und Phenol, aber kein Anilin oder sonstige stickstoffhaltige Producte gebildet werden.



SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

X. SITZUNG VOM 7. APRIL 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VIII—X (October —December 1891) des Bandes 100, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor. Mit diesem Hefte schliesst der Druck des ganzen 100. Bandes aller drei Abtheilungen.

Ferner ist erschienen das Register zum XII. Jahrgange 1891 der Monatshefte für Chemie.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über einige arithmetische Determinanten höheren Ranges«.

Das c. M. Herr Albert v. Obermayer, k. u. k. Oberst des Armeestandes in Wien, übersendet eine Abhandlung: »Über gleitende Funken«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine Arbeit des Herrn Carl Mangold, Assistenten an der k. k. technischen Hochschule in Wien, betitelt: »Zur Stereochemie der Trioxystearinsäuren aus Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende drei im ersten chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchungen:

1. »Über Euxanthonsäure und Euxanthon«, von Dr. J. Herzig.
2. »Notiz über Fluorescin, Galleïn und Aurin«, von Dr. J. Herzig.
3. »Über das $\alpha\beta$-Dipiperidyl«, von Dr. Fritz Blau.

Herr Dr. M. Margules in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Luftbewegungen in einer rotirenden Sphäroidschale bei zonaler Druckvertheilung«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Stöchiometrie der Lösungen«, von Dr. Gustav Jäger in Wien.
2. »Beiträge zur Integrirung der Differentiale $x^{\prime p}\sqrt{(a+bx+cx)^{\pm q}}dx$«, von Dr. Victor Wolski, Director der k. k. priv. Südbahn i. P. in Fiesole (Italien).
3. »Aurorae Borealis Norvegicae. Verzeichniss der in Norwegen bis Juni 1878 beobachteten Nordlichter«, von Herrn Sophus Tromholt in Barmen.
4. »Über den Einfluss heisser Bäder auf die Stickstoff- und Harnsäure-Ausscheidung beim Menschen«, Arbeit aus dem medicin.-chemischen Laboratorium an der k. k. böhmischen Universität zu Prag von Herrn Emanuel Formanek.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit aus seinem Laboratorium: »Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen», von Herrn Angelo Simonini in Wien.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben eine Arbeit des Dr. Br. Lachowicz, Privatdocent an der k. k. Universität in Lemberg: »Über die Dissociation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen«.

Das w. M. Herr Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. E. Heinricher, Professor an der k. k. Universität zu Innsbruck, betitelt: »Biologische Studien an der Gattung *Lathraea*«. (I. Mittheilung.)

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann in Wien überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn F. Fleissner ausgeführte Arbeit: »Über Hydrojodverbindungen einiger Chinaalkaloide«.

Über den Abbau der fetten Säuren zu kohlenstoffärmeren Alkoholen

von

Angelo Simonini.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor längerer Zeit hat Birnbaum[1] die Einwirkung des Jods auf essigsaures Silber (ein Atom Jod auf ein Molekül essigsaures Silber) untersucht und als Producte, neben Jodsilber, Acetylen, Wasserstoff, Kohlensäure, Essigsäure und Methylacetat erhalten.

In einiger Beziehung zu diesem Resultat steht eine ältere, aber allerdings viel unbestimmter lautende Angabe Borodine's,[2] welcher durch Einwirkung von Brom auf essigsaures Silber Kohlensäure und ein riechendes bromhaltiges Gas (vielleicht Methylbromid) erhielt, während valeriansaures und buttersaures Silber bei der gleichen Reaction ihm die Monobromsubstitutionsproducte der Säuren lieferten.

Birnbaum kam auf die Einwirkung von Jod auf Silbersalze organischer Säuren später noch zweimal zurück, indem er das Verhalten der Silbersalze zweibasischer Fettsäuren gemeinsam mit Gaier,[3] und einiger aromatischer Säuren gemeinsam mit Reinherz[4] der Untersuchung unterwarf. Er erhielt als Reactionsproducte neben Jodsilber im ersten Falle

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie. 152, S. 111.

[2] Ibid. 119, S. 121.

[3] Berl. Ber. 1880, S. 1270.

[4] Berl. Ber. 1882, S. 456.

Säure, Säureanhydrid, Kohlensäure und Kohlenoxyd; im zweiten Falle aus phtalsaurem Silber Phtalsäureanhydrid und jodsaures Silber, aus benzoësaurem und salicylsaurem Silber hauptsächlich die Jodsubstitutionsproducte der Säuren.

Herr Prof. Lieben forderte mich auf, zunächst Birnbaum's alten Versuch der Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber zu wiederholen, und im Falle wirklich dabei essigsaures Methyl entsteht, diese Reaction in der Richtung weiter zu verfolgen, ob sich darauf eine Methode gründen lasse, welche gestatten würde, von den fetten Säuren durch Abbau zu den um 1 Atom Kohlenstoff ärmeren Alkoholen, z. B. von der Buttersäure zum Propylalkohol, von der normalen Capronsäure zum normalen Amylalkohol u. s. w. zu gelangen.

Die Untersuchung wurde, wie folgt, durchgeführt:

Einwirkung von Jod auf essigsaures Silber.

Meine Ergebnisse weichen von denen Birnbaum's insoferne ab, als ich keine in Kalilauge unlöslichen Gase erhielt, vielleicht desshalb, weil die Zersetzung bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt wurde.

45 *g* gut getrocknetes essigsaures Silber wurden mit trockenem Jod im Verhältniss von einem Molekül Silberacetat zu einem Atom Jod verrieben, und zur Mässigung der Reaction gepulvertes, mit Salzsäure gewaschenes Porzellan beigemengt. Die Masse wurde in zwei Partien zuerst im Wasserbad, dann im Ölbad erhitzt. Der Apparat bestand aus einem Kolben, an welchen ein Schlangenkühler angesetzt war; dieser mündete in ein zum Auffangen des Destillates bestimmtes Rohr, welches mit Eis gekühlt wurde. Um die Kohlensäure nachzuweisen, wurde ein U-Rohr mit Barytwasser verwendet, welches mit einem Brom enthaltenden U-Rohr verbunden wurde, um ungesättigte Kohlenwasserstoffe zurückzuhalten.

Bei 100° tritt ganz geringe Abspaltung von Kohlensäure ein. Die Zersetzung kann im Wasserbade auch durch mehrstündiges Erhitzen nicht zu Ende geführt werden. In einem Falle wurde die Masse acht Stunden erhitzt.

Bei 104° wird die Gasentwicklung sehr heftig, und eine durch Jod gefärbte Flüssigkeit destillirt über. Die Temperatur

wurde langsam gesteigert und längere Zeit bei 130—140° erhalten, bis alles abdestillirt war.

Der massige Niederschlag im ersten U-Rohre beweist die Abspaltung von Kohlensäure; das Brom des zweiten U-Rohres wurde in ein Becherglas gegossen, mit Wasser und Kalilauge versetzt, wobei alles in Lösung ging. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind also nicht entstanden. Dass auch keine anderen in Kalilauge unlöslichen Gase entstehen, wurde durch einen weiteren Versuch dargethan, indem der Apparat vor dem Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt und das bei der Zersetzung gebildete Gas in einen mit Kalilauge gefüllten Scheidetrichter geleitet wurde; alles Gas wurde absorbirt.

Das von Jod gefärbte Destillat wurde mit Quecksilber geschüttelt, vom abgeschiedenen Jodquecksilber abgehoben und destillirt. Der bis 64° abdestillirte Antheil wurde mit Natriumcarbonat entsäuert, mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt, um Aceton, das übrigens nicht entstanden war, zu entfernen, die wässerige Schicht abgezogen, das auf diese Weise erhaltene Product mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Zwischen 57 und 59° ging alles über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2135 *g* Substanz lieferten 0·3787 *g* CO_2 und 0·1549 *g* H_2O.

Die Methoxylbestimmung ergab:

0·3170 Substanz lieferten 1·0050 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $CH_3CO_2CH_3$
C	48·40	48·64
H	8·06	8·10
CH_3O	41·79	41·89

Die Ausbeute an Methylacetat betrug 50% der nach der Gleichung:

$$2\,CH_3COOAg + 2\,J = CH_3COOCH_3 + CO_2 + 2\,AgJ$$

berechneten Menge.

Der höher siedende Antheil des durch die Zersetzung erhaltenen Destillates zeigte den Geruch der Essigsäure und wurde durch fractionirte Destillation bald rein erhalten; er ging bei 118° über.

Einwirkung von Jod auf capronsaures Silber.

30*g* getrocknetes capronsaures Silber wurden mit Jod im Verhältniss von einem Molekül Silbercapronat zu einem Atom Jod verrieben, und zur Mässigung der Reaction gepulvertes, mit Salzsäure gewaschenes Porzellan beigemengt. Der verwendete Apparat glich im Wesentlichen dem oben beschriebenen. Anfangs wurde im Wasserbade erhitzt. Bei 100° tritt eine stürmische Reaction ein. Kohlensäure entwickelt sich reichlich; die Zersetzung scheint bei 100° schon eine vollständige zu sein. Nach einiger Zeit wurde im Metallbad weiter erhitzt. Bei 206° begann die Destillation. Die Temperatur wurde bis 250—260° gesteigert. Nachdem alles abdestillirt war, wurde der Inhalt der das Brom enthaltenden U-Röhre mit Wasser und Kalilauge versetzt, wobei sich alles löste. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe waren auch diesmal nicht entstanden.

Das Destillat wurde, um es von Jod zu befreien, mit Quecksilber geschüttelt, mit Natriumcarbonat entsäuert, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Zwischen 222 und 227° ging das Product über, das sich als Amylcapronat erwies.

Die Elementaranalyse ergab:

0·3153*g* Substanz lieferten 0·8184*g* CO_2 und 0·3348*g* H_2O.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}C_6H_{11}O_2$
C	70·8	70·96
H	11·8	11·82

Bei der weiteren Untersuchung wurde besonders darauf geachtet, ob man es hier mit dem normalen Amyl zu thun habe.

Amyljodid.

Für einen zweiten Versuch wurden 60 *g* capronsaures Silber verwendet und in zwei Partien, wie oben beschrieben wurde, mit Jod behandelt. Die Ausbeute an Amylcapronat betrug 70% der nach der Gleichung:

$$2\,Ag\,C_6H_{11}O_2 + 2\,J = C_5H_{11}\,.\,C_6H_{11}O_2 + CO_2 + 2\,Ag\,J$$

berechneten Menge. Der Äther wurde mit concentrirter Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·96 in zugeschmolzenen Glasröhren durch 18 Stunden auf 100° erhitzt. Die aufschwimmende ölige Flüssigkeitsschicht wurde abgehoben, mit Natriumbisulfitlösung von Jod befreit und mit Wasser gewaschen. Darauf wurde ihr der Antheil an Säure durch successives Schütteln mit unzureichenden Mengen verdünnter Kalilauge entzogen. Aus der mittleren Fraction wurde durch Fällung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz dargestellt. Letzteres wurde getrocknet und geglüht.

0·2430 *g* Substanz lieferten 0·1169 *g* Ag.

In 100 Theilen:

Gefunden	48·2	Theile	Ag
Berechnet	48·21	»	Ag

Somit ist die in dem Öl enthaltene Säure Capronsäure.

Um die Capronsäure abzuscheiden, wurden die wässerigen Lösungen des Kaliumcapronates, welche durch den successiven Zusatz von verdünnter Kalilauge zu der öligen Schicht erhalten worden waren, vereinigt. Anderseits wurde die Jodwasserstoffsäureschicht, welche noch etwas Capronsäure enthalten konnte, mit Wasser verdünnt und ein Fünftel abdestillirt. Das Destillat wurde neutralisirt und mit der übrigen Kaliumcapronatlösung vereinigt; hierauf das ganze bis auf ein kleines Volum eingedampft, mit Schwefelsäure versetzt, die ölige Schicht abgehoben, mit etwas Wasser gewaschen, bei 110° unter Durchleiten von trockener Luft getrocknet und destillirt. Zwischen 203 und 206° ging das Product über. Es stimmt also auch der Siedepunkt für Capronsäure.

Die entsäuerte ölige Schicht, welche aus dem Amylcapronat durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure erhalten

worden war, wurde noch mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Das ganze Product ging zwischen 152 und 156° über.

Die Elementaranalyse ergab:

0·1863 *g* Substanz lieferten 0·2048 *g* CO_2 und 0·0939 *g* H_2O.
0·4523 *g* Substanz lieferten bei der Jodbestimmung mittelst schwarzem Fluss 0·534 *g* Ag J.

In 100 Theilen

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{11}J$
C	30·0	30·30
H	5·6	5·55
J	63·82	64·15

Das specifische Gewicht wurde zu 1·518 bei 19·5° und zu 1·523 bei 15° gefunden.

Sowohl Siedepunkt als specifisches Gewicht entsprechen dem normalen Amyljodid.

Essigsaures Amyl.

Um einen weiteren Beweis zu erbringen, dass hier das normale Amyljodid vorliegt, wurde dasselbe in essigsaures Amyl verwandelt. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe mit der berechneten Menge essigsauren Silbers, welches mit etwas Eisessig befeuchtet wurde, in einem Kölbchen am Rückflusskühler zuerst im Wasserbade erwärmt, dann im Ölbade zum gelinden Sieden erhitzt. Nach etwa drei Stunden wurde abdestillirt, mit verdünnter Kalilauge das Product von Säure befreit, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Die Hauptmenge ging zwischen 146° und 148° über, was dem Siedepunkt des normalen Amylacetates entspricht.

Inwieweit sich die Methode auch auf die Darstellung anderer Alkohole, eventuell auch in der aromatischen Reihe ausdehnen lässt, und in welcher Weise der Process zwischen Jod und Silbersalz verläuft, wird Gegenstand weiterer Untersuchung sein, mit der ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Zur Stereochemie der Trioxystearinsäuren aus der Ricinusölsäure und Ricinelaïdinsäure

(Vorläufige Mittheilung)

von

Karl Mangold.

Aus dem Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule zu Wien.

Der Ricinusölsäure kommt die empirische Formel $C_{18}H_{34}O_3$ zu; sie ist eine ungesättigte Monooxyfettsäure. Krafft[1] schreibt ihr auf Grund der Zerlegung in secundären Caprylalkohol und Sebacinsäure die Formel:

$$CH_3(CH_2)_5\,CH(OH)CH{=}CH{-}(CH_2)_8\,{-}COOH$$

zu.

Abgesehen von den vielen planichemischen Isomeriefällen für die Formel $C_{18}H_{34}O_3$, müssen wir für eine bestimmte, $C_{18}H_{34}O_3$ entsprechende Constitutionsformel mehrere stereochemisch Isomere annehmen.

Wegen des Vorhandenseins der doppelten Bindung ist schon eine räumliche Lagerung der an den beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen befindlichen Gruppen denkbar, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure. Infolge des Vorhandenseins der Hydroxylgruppe ist ein asymmetrisches Kohlenstoffatom in der Verbindung, somit der Theorie desselben entsprechend für die beiden angedeuteten Fälle noch je eine Rechts- und Linksmodification zu verzeichnen. Einer bestimmten Constitutionsformel kommen demnach vier stereochemisch Isomere zu.

---

[1] Berl. Ber. XXI, S. 2734.

Wislicenus[1] spricht schon die Vermuthung aus, dass die höheren Glieder der ungesättigten Fettsäuren, wie Hypogäasäure, Ölsäure und Erucasäure, welche bei Behandlung mit salpetriger Säure übergehen in Gaïdinsäure, Elaïdinsäure, beziehungsweise Brassidinsäure, einander ebenso entsprechen wie Fumarsäure und Maleïnsäure.

Nun ist das kürzlich von Holt[2] für Eruca- und Brassidinsäure auch thatsächlich bewiesen worden. Es dürfte also auch für die Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure eine derartige Voraussetzung richtig sein.

Bei der Oxydation der ungesättigten Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung werden die doppelten Bindungen gelöst, indem sich je eine Hydroxylgruppe an die beiden jetzt einfach gebundenen Kohlenstoffatome anlagert.

Bei Anlagerung von zwei Hydroxylgruppen an die doppelt gebundene Stelle der Ricinusölsäure entstehen Trioxystearinsäuren mit zwei neuen asymmetrischen, im Ganzen somit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Es entsprechen der Rechts-Ricinusölsäure, die die gewöhnliche Ricinusölsäure mit grösster Wahrscheinlichkeit ist, zwei stereoisomere Trioxystearinsäuren; ebenfalls zwei der aus Rechts-Ricinusölsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure erhaltenen Rechts-Ricinelaïdinsäure.

Die Isomeren lassen sich mit Hilfe der tetraedrischen Formeln in folgender Weise darstellen.

I. Ricinusölsäure,
II. Ricinelaïdinsäure,
1, 2, 3, 4 Trioxystearinsäuren,
R_1 —$CH_3(CH_2)_5\underset{r}{C}H(OH)$,
R_2 —$(CH_2)_8$—COOH,

Kraffts Formel der Ricinusölsäure vorausgesetzt.

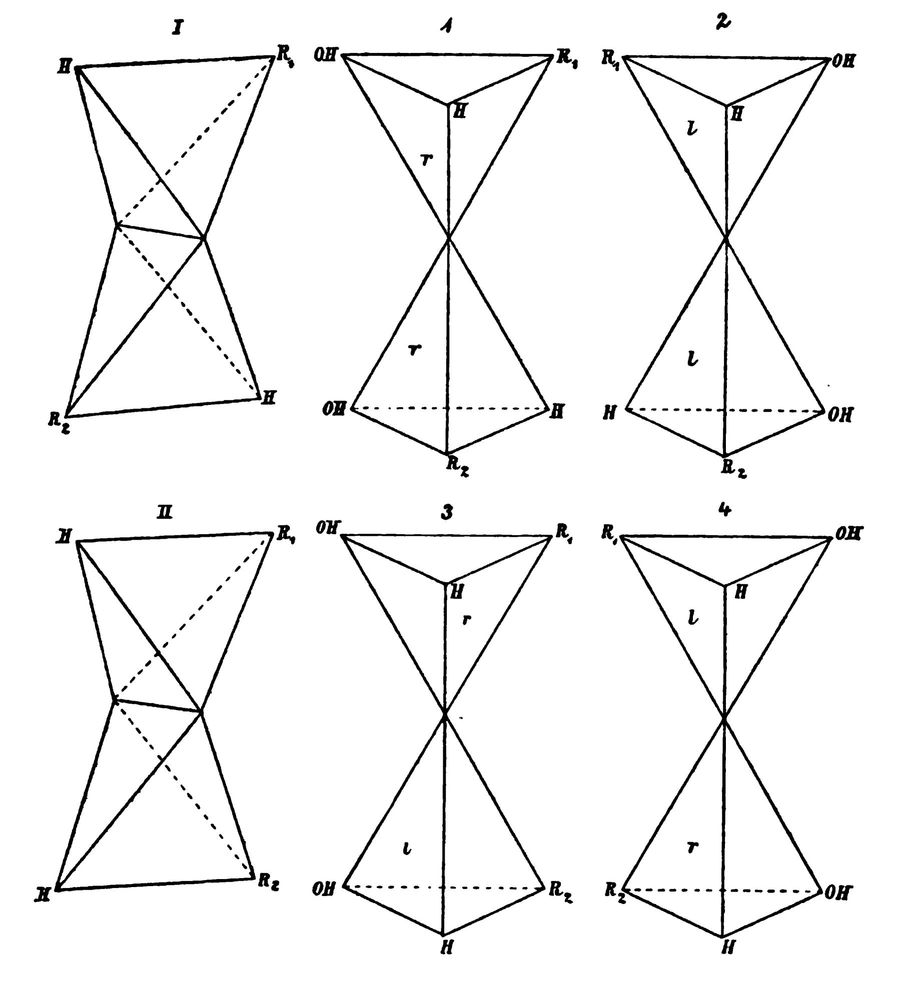
Die Anordnung R zu OH zu H ist im Sinne des Uhrzeigers mit r (rechts), entgegengesetzt mit l (links) bezeichnet.

Die Oxydation der Ricinusölsäure wurde von Hazura und Grüssner[3] und von Dieff[4] durchgeführt. Bei dieser

[1] Über die räumliche Lagerung der Atome, 1887, S. 47.
[2] Berl. Ber. XXIV, 1891, S. 4120.
[3] Monatshefte für Chemie 1888, S. 475.
[4] Journal für pract. Chemie 1889, Bd. 39, S. 339.

Oxydation habe ich ebenso wie die genannten Autoren zwei verschiedene Trioxystearinsäuren erhalten.

Hazura und Grüssner schliessen aus dem Umstande dass bei der Oxydation zwei verschiedene Säuren entstehen,



dass die Ricinusölsäure kein einheitlicher Körper sei, sondern ein Gemisch von zwei Säuren, die sie als Ricinolsäure und Ricinisölsäure bezeichnen.

Es lassen sich mit Hilfe der oben entwickelten stereochemischen Ansichten ganz ungezwungen zwei verschiedene

Oxydationsproducte voraussehen, und somit braucht die Annahme, die Ricinusölsäure sei ein einheitlicher Körper, nicht angefochten zu werden, wenn auch bei der Oxydation zwei verschiedene Trioxystearinsäuren entstehen.

Nun war es weiter interessant zu sehen, ob auch die Ricinelaïdinsäure bei der Oxydation zwei verschiedene Oxydations-Producte gebe. Mit der Oxydation dieser Säure haben sich schon Hazura und Grüssner[1] und ebenso Dieff beschäftigt.

Hazura und Grüssner haben ein einziges Oxydationsproduct isolirt.

Dieff hat ausser einer vorläufigen Mittheilung, in welcher er ebenfalls nur von einer Säure spricht, nichts über den Gegenstand mitgetheilt, weshalb ich mich für berechtigt hielt, die Oxydation von Ricinelaïdinsäure in alkalischer Lösung zu studiren.

Bei der ersten Oxydation wurden zwei verschiedene Säuren erhalten. Die eine schmilzt bei 117—120°, krystallisirt gut, unter dem Mikroskope zeigt sie aus Alkohol umkrystallisirt schöne Prismen, aus Äther umkrystallisirt schöne Rhomboëder. Die andere schmilzt bei 113—116°, ist ebenfalls gut krystallisirt; unter dem Mikroskope zeigt sie aus Alkohol umkrystallisirt feine Nädelchen, aus Äther umkrystallisirt feine zu Gruppen vereinigte Nädelchen. Die Säurenzahlen beider stimmen auf Trioxystearinsäuren.

Die bis jetzt erhaltenen Mengen der Oxydationsproducte reichten für eine eingehende Untersuchung nicht aus; ich habe dieselben deshalb in grösseren Quantitäten hergestellt und beschäftige mich mit dem Studium der Eigenschaften dieser Säuren.

Darüber und über die Durchführung der Oxydation, Trennung der Producte, sowie über die optischen Verhältnisse sämmtlicher Trioxystearinsäuren, dann der Ricinusöl- und Ricinelaïdinsäure werde ich mir nächstens zu berichten erlauben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1889, S. 198.

Über das $\alpha\beta$-Dipiperidyl

von

Dr. **Fritz Blau.**

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

Eine vorläufige Mittheilung[1] über diesen Gegenstand, die ich vor ungefähr einem Jahre veröffentlichte, kann ich jetzt nach eingehenderem Studium des citirten Körpers und einiger seiner Derivate erweitern und in einigen Punkten auch corrigiren.

Die beiden von Skraup dargestellten Dipyridyle sind nach ihrer Darstellung aus den beiden Phenylendiaminen, die durch die Glycerinsynthese in Phenanthroline und weiters durch Oxydation in Dipyridyldicarbonsäuren verwandelt wurden, welche ihrerseits durch Kohlensäure-Abspaltung in die beiden isomeren Dipyridyle übergehen, ihrer Constitution nach völlig sichergestellt. Sie boten bisher ein besonderes Interesse, da man annahm und wohl noch grösstentheils annimmt, dass sie zum Nicotin in naher Beziehung stehen, insoferne als das Nicotin von der Mehrzahl der Chemiker als eines der zahlreichen denkbaren Hydrirungsproducte eines der drei β-Dipyridyle aufgefasst wird.

Die Hauptstütze dieser Ansicht bildete die Darstellung des »Isodipyridin« $C_{10}H_{20}N_2$, die von Cahours und Etard[2] durch Einwirkung von Ferricyankalium auf Nicotin und auch auf anderem Wege vollführt wurde. Es muss aber dazu bemerkt werden, dass man durch nichts verleitet wird, eine thatsächliche Beziehung zwischen einem Dipyridyl und dem sogenannten

[1] Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XXIV, S. 326.

[2] Bul. soc. chim. (2) 34, p. 452.

Isodipyridin der genannten Forscher anzunehmen als blos durch die Namen.

Ferner wurden zwei Basen von der Formel $C_{10}H_{14}N_2$ dargestellt, das Isonicotin von Weidel und Russo[1] und das Nicotidin von Skraup und Vortmann,[2] deren Eigenschaften zwar durchaus nicht gegen eine Ortsisomerie mit dem Nicotin sprechen, aber auch keineswegs zu einer solchen Annahme Veranlassung geben.

Alles, was man streng genommen über die Constitution des Nicotins sagen kann, ist folgendes:

1. Es ist zweifellos eine ditertiäre Base. Dafür spricht das Verhalten gegen Jodalkyle, sowie der Umstand, dass es weder mit Säurechloriden reagirt (trotz einiger gegentheiliger Behauptungen), noch eine Nitrosoverbindung liefert oder sich mit Schwefelkohlenstoff verbindet.
2. Es enthält keine an Stickstoff gebundenen Alkylgruppen.
3. Es enthält einen Pyridinkern, der bei der Oxydation erhalten bleibt und β-Pyridincarbonsäure liefert.

   Dieser Kern ist höchstens vierfach hydrirt (wegen der tertiären Natur der Base), er ist aber höchst wahrscheinlich frei von addirten Wasserstoffen, da die ganz ausgezeichnete Ausbeute an Pyridincarbonsäure bei der Oxydation eines Hydropyridinderivats ganz vereinzelt dastehen würde.

Alle Vermuthungen, welche darüber hinausgehen, sind durch nichts Experimentelles gestützt.

Liebrecht, der von der Voraussetzung ausgeht, dass im Nicotin ein Dipyridylderivat vorliege, hat dasselbe mit Natrium und Alkohol nach der von Ladenburg angegebenen Methode erschöpfend hydrirt und eine Base von der Formel $C_{10}H_{20}N_2$ erhalten, von der er zwar unentschieden lässt, welches der drei möglichen β-Dipiperidyle vorliege, die er aber mit Bestimmtheit als ein Dipiperidyl bezeichnet.

---

[1] Monatsh. f. Chem., III, S. 850.

[2] Ebenda, IV, S. 597.

Er liefert jedoch dafür absolut keinen Beweis, so dass man correct nur von einem Hexahydronicotin, nicht aber von einem Dipiperidyl sprechen kann, und wenn er sagt, man könne die Constitution des dem Nicotin zu Grunde liegenden Dipyridyls dadurch ermitteln, dass man das totale Reductionsproduct (Hexahydronicotin) mit den aus Dipyridylen bekannter Constitution durch erschöpfende Reduction erhaltbaren Dipiperidylen vergleiche und ermittle, mit welchem derselben das Hexahydronicotin identisch sei, so ist dies correct dahin zu modificiren, dass man auf diesem Wege ermitteln werde, ob überhaupt ein Dipyridyl dem Nicotin zu Grunde liege.

Als ich mich der ganz besonders mühsamen Arbeit der Darstellung einer genügenden Menge von αβ-Dipyridyl unterzog, erschien mir die Annahme, dass das Nicotin ein Dipyridylderivat sei, zwar nicht hervorragend wahrscheinlich, aber doch immerhin ganz plausibel, und speciell das αβ-Dipyridyl war zunächst in Betracht zu ziehen, da im Nicotin eine optisch active Substanz vorliegt, deren Drehungsvermögen nach Liebrecht im Hexahydronicotin erhalten bleibt, so dass auch in diesem mindestens ein Kohlenstoffatom vorhanden sein muss, das Veranlassung zur Activität bildet.

Dieses kann natürlich nur eines der beiden Kohlenstoffatome sein, an welchen die beiden Kerne verknüpft sind, und wenn man die beiden Formeln

CH_2, CH_2, CH_2, βCH—βCH, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, NH, NH

(ββ)-Dipiperidyl

und

CH_2, H_2C, H_2C, CHβ—CHα, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, CH_2, NH, NH

(αβ)-Dipiperidyl.

betrachtet, so sieht man wohl, dass das letztere alle Eigenschaften einer Substanz hat, die optisch activ auftreten kann, während die allerdings vorhandene Asymmetrie des ersteren vermuthlich zum Zustandekommen optischer Activität nicht ausreichen dürfte.[1]

[1] Ich will durchaus nicht behaupten, dass ein Körper, wie das ββ-Dipiperidyl, nicht doch optisch activ sein könne, ich halte dies nur für viel weniger wahrscheinlich als bei einem αDerivat.

Ausserdem veranlasste mich noch ein Umstand, zunächst das (αβ)-Dipyridyl in Untersuchung zu ziehen (übrigens ein Umstand, der überhaupt gegen die Dipyridylstructur des Nicotins spricht), nämlich der, dass das (αα)-Dipiperidyl (welches ich vor längerer Zeit aus Picolinsäure dargestellt habe)[1] einen höheren Siedepunkt besitzt, als ihn Liebrecht für sein Hexahydronicotin (βα)-Dipiperidyl angibt.

Es war daher ein Hauptgewicht auf die genaue Feststellung des Siedepunktes des αβ-Dipiperidyls zu legen, um zu constatiren, ob hier nicht doch vielleicht eine Ausnahme von der sonst giltigen Regel, dass α-Substitutionsproducte am niedrigsten sieden, stattfinde.

Was die Darstellung des Ausgangsmaterials betrifft, so will ich hier bemerken, dass die Ausbeute, die ich an Phenanthrolin erhielt, um etwa ein Drittel hinter der von Skraup angegebenen zurückblieb, dass ebenso die Oxydation zu Phenanthrolinsäure schlechtere Resultate ergab, dass hingegen die Ausbeute an Dipyridyl aus der Säure besser war, als ich erwarten konnte, nämlich 50% der Theorie an reiner Base.

Die Angaben Skraup's über diese habe ich in Allem bestätigt gefunden, nur den Siedepunkt fand ich bei 295·5 bis 296·5° corr. Skraup's Angaben sind zweifellos uncorrigirt zu nehmen.

Die Reduction des Dipyridyls wurde mit Natrium und Alkohol in bekannter Weise vorgenommen und mehrfach wiederholt; es wurde auch mit Amylalkohol und Natrium gearbeitet, das Resultat ist aber immer dasselbe. Ein gewisses Quantum der Substanz wird nur theilweise hydrirt, ein anderes gibt höher siedende, etwas schmierige Producte, die bei der Gewinnung der Base durch Ausschütteln mit Äther und Fractioniren nicht völlig entfernt werden konnten.

(Da jene Substanz, welche ich zur Zeit meiner vorläufigen Mittheilung in der Hand hatte, nur auf diese Weise gereinigt war und daher kleine Mengen anderer Substanzen enthalten haben dürfte, muss ich einige Schmelzpunktsangaben modificiren.)

[1] Monatshefte X, S. 294.

Zur Reindarstellung habe ich den folgenden Weg eingeschlagen.

Die Lösung von Natriumäthylat, welche die Base enthält, wird mit Wasser zersetzt, mit Salzsäure angesäuert und nach dem Eindampfen mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. (Dies dauert ziemlich lang.) Es bleibt ein wenig eines alkalischen Öles in der Retorte, das ich nicht näher untersuchen konnte, welches offenbar die Hauptverunreinigung des rohen Dipiperidyls bildete.

Wenn man die Destillate mit Salzsäure eindampft, so bleibt eine nicht sehr hygroskopische Krystallmasse zurück, welche in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, auf Zusatz von Alkohol im Überschuss ausfällt; aus der alkoholischen Mutterlauge fällt durch Ätherzusatz eine weitere Menge.

Aus den eingedampften letzten Mutterlaugen kann durch abermaliges Destilliren mit Wasserdämpfen aus kalischer Lösung ein Destillat erhalten werden, aus dem in der schon beschriebenen Weise noch eine kleine Quantität des Chlorhydrats gewonnen werden kann.

Dieses Chlorhydrat ist völlig luftbeständig, seine wässerige Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten dasselbe sofort in festem Zustande.

Die freie Base wird gewonnen durch Zerlegen der concentrirten wässerigen Lösung des Salzes mit Überschuss von Kali; das abgeschiedene Öl [1] wird mit Äther aufgenommen. Wird dieser nach dem Trocknen verdunstet, so bleibt ein bald grösstentheils erstarrendes Öl zurück, welches im Fractionirkölbchen im Wasserstoffstrom bei langsam bis in die Nähe des Siedepunktes erhöhter Temperatur getrocknet und destillirt bei 267—268° corr. übergeht; das völlig erstarrende Destillat zeigt noch keinen constanten Schmelzpunkt (es beginnt bei 40° zu schmelzen und ist bei 60° völlig verflüssigt).

Die Reinigung wird am besten durch Wiederholung der ganzen eben geschilderten Operation vorgenommen, wodurch die Base als ein fester Körper von schon angegebenem Siedepunkt und vom Schmelzpunkt 68—69° erhalten wird.

---

[1] Erstarrt oft schon bei der Ausscheidung.

Die reine Base ist ein sehr hygroskopischer, energisch Kohlensäure anziehender, stark alkalischer Körper; nur ganz kurze Zeit mit der Atmosphäre in Berührung nimmt sie Wasser und Kohlensäure auf, so dass der Schmelzpunkt sofort ausserordentlich herabgedrückt wird, daher stammt auch meine erste[1] viel zu niedrige Schmelzpunktsangabe, und ich halte es nicht für völlig ausgeschlossen, dass selbst der eben angeführte Schmelzpunkt 68—69° noch ein wenig zu niedrig gegriffen sei. Die Substanz ist eben ausserordentlich empfindlich.

Dass thatsächlich das 12fache Hydrirungsproduct des Dipyridyls, ein Dipiperidyl, vorliegt, wird durch die Analyse erwiesen.

I. 0·2337 *g* Substanz gaben 0·2461 *g* Wasser und 0·6121 *g* Kohlensäure.

II. 0·1954 *g* Substanz gaben 0·2108 *g* Wasser und 0·5129 *g* Kohlensäure.

III. 0·1661 *g* Substanz gaben bei einem Barometerstand von 754 *mm* und einer Temperatur von 18?5 24·3 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2$
	I.	II.	III.	
C	71·43	71·54	—	71·37
H	11·72	12·00	—	11·91
N	—	—	16·72	16·71

Das Dipiperidyl löst sich äusserst leicht in Wasser, mit viel Wasser entsteht eine Trübung, sehr leicht in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, viel reichlicher in siedendem Äther.

(Letzteres Verhalten kann auch zur Reinigung der Base benutzt werden, doch ist das Absaugen der so hygroskopischen Substanz ziemlich unangenehm.)

Es ist ferner in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

Die Salze mit starken Säuren reagiren völlig neutral, und lässt sich daher die Base mit Salzsäure alkalimetrisch titriren;

[1] Vorl. Mittheilung loco citato.

der so gefundene Stickstoffgehalt, ein HCl auf ein N gerechnet, stimmt mit dem durch Elementaranalyse gefundenen überein.

Das schon öfter erwähnte

Chlorhydrat

wird am besten aus einer alkoholischen Lösung der Base durch concentrirte Salzsäure gefällt; es ist durchaus nicht hygroskopisch, aber äusserst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Äther.

Beim Erhitzen bis über 300° schmilzt es nicht und sublimirt noch höher erhitzt fast unzersetzt.

1. 0·2473 *g* Substanz gaben 0·2008 *g* Wasser und 0·4490 *g* Kohlensäure.
2. 0·2374 *g* Substanz gaben 0·2806 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0694 *g* Chlor.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl$
C	49·52	—	49·78
H	9·05	—	9·15
Cl	—	29·23	29·38

Wird zu einer Lösung des Chlorhydrats in Wasser Platinchlorid gesetzt, so krystallisirt bei nicht zu geringer Concentration ein Platindoppelsalz von orangegelber Farbe, leicht löslich in Wasser, vom Schmelzpunkt 237—238, der sich durch Umkrystallisiren aus wenig heissem, mit einer Spur Salzsäure versetztem Wasser nicht mehr ändert.

Das Chloroplatinat enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die bei 100° entweichen.

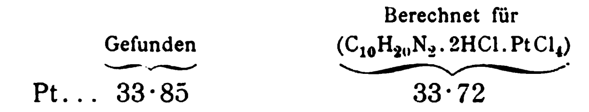
0·1493 *g* Substanz verloren beim Trocknen 0·0084 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . PtCl_4 + 2H_2O)$
H_2O	5·63	5·88

Der Rückstand vom Gewichte 0·1409 *g* hinterliess beim Glühen 0·0477 *g* Platin.

In 100 Theilen:



	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . PtCl_4)$
Pt...	33·85	33·72

Auf Zusatz von Goldchlorid zur ziemlich verdünnten Lösung des Chlorhydrats fallen hellgelbe Kryställchen des Doppelsalzes $(C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3)$. Der Schmelzpunkt liegt bei 211—212°. Aus den Mutterlaugen krystallisirt dieselbe Verbindung.

0·1673 *g* Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0778 *g* Gold.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{20}N_2 . 2HCl . 2AuCl_3)$
Au ...	46·50	46·43

Silbernitrat, zur Lösung der freien Base in Wasser gesetzt, erzeugt einen geringen Niederschlag, der sich beim Kochen schwärzt.

Quecksilberchlorid fällt die freie Base; die Fällung ist löslich im Überschuss des Dipiperidyls.

Beim Kochen löst sich der Niederschlag und erscheint beim Abkühlen sofort wieder.

Er ist nicht constant zusammengesetzt.

Aus einer selbst sehr concentrirten Lösung des Chlorhydrats wird durch Quecksilberchlorid nichts ausgeschieden.

Auf Zusatz einer heissen alkoholischen Lösung von überschüssiger Pikrinsäure zur ebenfalls heissen Lösung von Dipiperidyl fällt ein Öl, das beim Reiben erstarrt. Der Schmelzpunkt dieses Pikrats liegt bei 210°, nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bei 215° und ändert sich dann nicht weiter.

Eine sehr verdünnte heisse Lösung von Dipiperidyl in Alkohol scheidet auf Zusatz von Pikrinsäure zunächst nichts und nach längerem Stehen dasselbe Salz krystallisirt aus. Der Schmelzpunkt wurde direct zu 215° gefunden.

0·2388 *g* Substanzen gaben 0·0928 *g* Wasser und 0·3711 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_2 . (C_6H_3N_3O_7)_2$
C	42·38	42·17
H	4·32	4·16

Das αβ-Dipiperidyl enthält zwei secundäre Stickstoffatome; dementsprechend war zu erwarten, dass es sich mit Säurechloriden zu Säureamiden verbinden wird, dass es ferner Schwefelkohlenstoff addire unter Bildung von dipiperidodithiocarbaminsaurem Dipiperidyl, und dass es mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefere, welche zwei (NO)-Gruppen enthält.

Wird αβ-Dipiperidyl in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid und Kalilauge geschüttelt, nach Vollendung der Reaction mit Äther aufgenommen und dieser grösstentheils verdunstet, so krystallisirt nach einigem Stehen die Benzoylverbindung aus. Ich begnügte mich mit dem qualitativen Nachweis der Abwesenheit von Chlor und Anwesenheit von Stickstoff.

In gleicher Weise wird unter Anwendung von Benzolsulfochlorid nach Verdunsten eines Theiles des Äthers das Benzolsulfodipiperid in Krystallen erhalten, welche fast farblos, in Äther ziemlich schwer löslich sind und bei 157° schmelzen.

Auch hier begnügte ich mich mit der Constatirung, dass das Product chlorfrei, aber stickstoff- und schwefelhältig sei.

Nitrosodipiperidyl.

Wird eine schwach schwefelsaure Lösung der Base mit einer neutralen Kalium- oder Natriumnitritlösung (dem $1^1/_2$ bis 2fachen der Theorie) versetzt, so scheidet sich nach einiger Zeit ein Öl ab, das Neigung zum Krystallisiren zeigt, aber nur theilweise erstarrt. Wird nach mehrstündigem Stehen mit alkoholhaltigem Äther ausgeschüttelt und dieser nach dem Trocknen fast verdunstet, so krystallisirt nach einiger Zeit aus dem alkoholischen Rückstand die Nitrosoverbindung, die abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisirt wird; aus den vereinigten Mutterlaugen kann nach dem Abdunsten zur völligen

Trockniss durch Befeuchten mit absolutem Alkohol und Zusatz von trockenem Äther nach Einwerfen eines Kryställchens der reinen Verbindung eine weitere Menge gewonnen werden. Der Schmelzpunkt von 87·5—88·5° wird durch Umkrystallisiren nicht geändert.

Die Substanz zeigt den charakteristischen Geruch der Nitrosamine, ist in Wasser sehr schwer löslich; Zusatz von Säuren erhöht die Löslichkeit, doch wird auch aus einer stark mit Salzsäure versetzten Lösung die Base durch Äther aufgenommen, ein Beweis, dass beide Stickstoffatome in Reaction getreten sein müssen und also beide secundärer Natur sind, was übrigens durch die Analyse vollends ausser Zweifel gesetzt wird.

0·1548 *g* Substanz gaben bei einem Barometerstande von 744 *mm* und einer Temperatur von 21° 34·7 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$
N...	24·95	24·83

Durch längeres Erwärmen der Nitrosobase mit concentrirter Salzsäure wird die ursprüngliche Base theilweise regenerirt.

Wird ein wenig Dipiperidyl auf einem Uhrglas geschmolzen und nach dem Abkühlen mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet, so tritt Vereinigung zu einer hellgelblichweissen Masse ein, die aber in Folge der Heftigkeit der Reaction grösstentheils weggeschleudert wird.

Zur Darstellung der Verbindung wird am besten eine alkoholische Lösung der Base mit reinem, mit Alkohol verdünntem Schwefelkohlenstoff versetzt; sofort fällt das Reactionsproduct in deutlichen Krystallen.

Nach einigem Stehen wird von der Lauge getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Rasches Arbeiten ist erforderlich, da die Verbindung leich verharzt.

Sie zeigt den Schmelzpunkt 205° unter Zersetzung.

Aus ätherischer Lösung wird Dipiperidyl durch Schwefelkohlenstoff sofort und vollständig gefällt, selbst bei sehr grosser Verdünnung, und zwar in sehr feinen Krystallen, die beim Absaugen an feuchter Luft grösstentheils verharzen. Die abgesaugte Masse zeigt eine ausserordentliche Neigung, bei leiser Berührung elektrisch zu werden, so dass es nicht möglich ist, sie in gepulvertem Zustande ohne bedeutenden Verlust aus einem Gefäss in ein anderes zu bringen.

Aus Alkohol werden weniger feine Krystalle erhalten, die nicht so stark elektrisch werden und nicht so leicht verharzen, wie die aus Äther, aber doch auch unbeständig sind und sich an feuchter Luft rasch verändern.

Darum wurde auch bei der Analyse der Schwefelgehalt viel zu niedrig gefunden, wenn auch unzweideutig auf eine Verbindung von je 1 Molekül CS_2 mit 1 Molekül Dipiperidyl stimmend.

Zwei Schwefelbestimmungen ergaben 22·5 und 24% S, während die Verbindung $(C_{10}H_{20}N_2)CS_2$ 26·2, die Verbindung $2(C_{10}H_{20}N_2)CS_2$ 15·3% erfordert.

Das Dipiperidyl vereinigt sich mit Jodmethyl.

Eine Untersuchung des Additionsproductes erschien bei der geringen mir noch zu Gebote stehenden Menge der Base aussichtslos, da ja bekanntlich secundäre Basen mit Jodalkylen nicht glatt reagiren.

Mein αβ-Dipiperidyl ist mit dem von Liebrecht erhaltenen Hexahydronicotin nicht identisch, wie sich dies aus dem Vergleich seiner Eigenschaften mit den des Liebrecht'schen Körper zweifellos ergibt.

	αβ-Dipiperidyl	Hexahydronicotin
Base: Smp.	68—69°	Flüssig
Base: Sp.	268—269°	250—252°
Chlorhydrat	Luftbeständig	Zerfliesslich
Platinat	Smp. 238°	Smp. 202°
Aurat	Smp. 212°	Smp. 131°
Nitrosoverbindung	Smp. 88°	Öl.

Der Umstand, dass das Hexahydronicotin optisch activ ist, während meine Base, die synthetisch gewonnen wurde,

natürlich inactiv ist, würde zwar kleine Differenzen in den Eigenschaften erklären, nicht aber solche von der angeführten Grössenordnung.

Da das αβ-Dipiperidyl, wie a priori wahrscheinlich, thatsächlich höher siedet, als das αα-Dipiperidyl (Sp. 259), da ferner anzunehmen ist, dass dieses Ansteigen beim Übergang zum ββ- und βγ-Dipiperidyl bestehen bleiben wird, dass aber zum mindesten kein Herabsinken des Siedepunktes dieser beiden Dipiperidyle unter den des βα- oder gar αα-Dipiperidyl (Sp. 269°, resp. 259°) statthaben wird, während Liebrecht den Siedepunkt seines Hexahydronicotins zu 250—252° angibt, so erscheint es äusserst unwahrscheinlich, dass in Liebrecht's Körper überhaupt ein Dipiperidyl vorliegt, und damit auch jede Beziehung eines Dipyridyls zum Nicotin von derselben Unwahrscheinlichkeit.

Diese Schlüsse habe ich seinerzeit in meiner schon citirten vorläufigen Mittheilung gezogen.

Dass ich sie nunmehr nicht vollauf festhalten kann, liegt nicht an einer Änderung meiner Ansichten, sondern daran, dass die Resultate meiner seit einiger Zeit aufgenommenen Untersuchung des Liebrecht'schen Körpers mit seinen Angaben durchaus nicht in Einklang zu bringen sind.

Ich habe zur Hydrirung drei Präparate verwendet. Ein Nicotin, das sich seit längerer Zeit im Laboratorium vorfand, mir unbekannten Ursprungs, die beiden anderen zu verschiedenen Zeiten von Merk in Darmstadt bezogen. (Dieselbe Quelle gibt Liebrecht an.)

Die Präparate hatten nach leichter Reinigung den Siedepunkt 246—247° (corr.) und stimmten in jeder Beziehung unter sich, sowie mit den bekannten Angaben über das Nicotin überein.

Die Reduction wurde, genau wie Liebrecht es angibt, vorgenommen, aber in allen Fällen nicht mit dem erwarteten Resultate.

Ich erhielt keinen einheitlichen, bei 250—252° siedenden Körper, sondern offenbar ein Gemisch, das von 235—265° überging, aber auch da noch einen nicht unbedeutenden Rückstand hinterliess.

Allerdings kochte die Hauptfraction bei 250—252°, aber beim Ausfractioniren zeigte sich deutlich die Tendenz, in einen höher und einen niedriger siedenden Antheil zu zerfallen, ohne dass es gelungen wäre, eine völlige Trennung zu erzielen.

Nur so viel war zu ersehen, dass die niedrige Fraction hauptsächlich ein schwer lösliches, die höhere ein leicht lösliches (niedrig schmelzendes) Chloroplatinat lieferte.

Ich habe daher alle Fractionen vereinigt noch mehrmals der Einwirkung von Natrium und Alkohol unterzogen; das Resultat war dasselbe Gemisch. Auch mit Amylalkohol wurde nichts Anderes erzielt.

Ich trieb nun die Base mit Wasserdämpfen über. In der Retorte blieb ein nicht sehr bedeutender, nicht flüchtiger Rückstand, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Das Destillat wurde mit Salzsäure eingedampft, der nicht krystallisirende Syrup mit Kali zerlegt, mit Äther aufgenommen und nach dem Trocknen in bekannter Weise destillirt. Das Product war unverändert geblieben, nur blieb jetzt über 265° kaum ein Rückstand im Fractionirkolben.

Die einzelnen Fractionen wurden nun mit Salzsäure neutralisirt, mit Platinchlorid gefällt und systematisch umkrystallisirt. Es wurde ein schwer lösliches Chloroplatinat vom Schmelzpunkt 218° erhalten, das, wie sich bald zeigte, rein war, und ein äusserst leicht lösliches; ob in den Zwischenfractionen noch ein drittes Salz sich befand, oder nur ein Gemisch vorlag, muss ich zunächst unentschieden lassen.

Durch Zerlegung der Fraction von Smp. 218° mit Schwefelwasserstoff und Ausfällung der Base aus der eingedickten Chlorhydratlösung mit Kali im Überschuss erhielt ich eine nunmehr constant bei 237—239°, (243—245° corr.) übergehende Flüssigkeit, die dasselbe Chloroplatinat lieferte, aus dem sie hergestellt war (Smp. unverändert 218°), dessen Platingehalt aber nur 32·6% betrug, während die Formel ($C_{10}H_{20}N_2.2HCl.PtCl_4$) 33·72% verlangt.

Das Aurat schmolz bei 187°.

Die freie Base gab bei der Analyse Zahlen C = 72·3%, H = 11·8%, N = 15·8%, die nicht auf die Formel $C_{10}H_{20}N_2$ wohl aber auf $C_{11}H_{22}N_2$ stimmen.

Damit ist auch der oben erwähnte Platingehalt des Chloroplatinats in Übereinstimmung.

Da nun eine Formel $C_{11}H_{22}N_2$ bei einem Körper, der durch Wasserstoffaddition aus $C_{10}H_{14}N_2$ entsteht, absolut nicht zu erklären ist, untersuchte ich das Nicotin, welches mir zur Verfügung stand, auf eine Verunreinigung mit einem bisher unbekannten, möglicher Weise in der Natur vorkommenden Methylnicotin, bisher allerdings noch ohne Erfolg, doch wird die Untersuchung fortgesetzt.

Die aus dem leicht löslichen Chloroplatinat dargestellte höher siedende Base erwies sich als noch unrein; ich kann hier nur so viel sagen, dass sie mit dem synthetischen αβ-Dipiperidyl ebensowenig identisch ist, als die aus dem schwer löslichen Chloroplatinat erhaltene, dass aber auch ihre Eigenschaften mit den Angaben Liebrecht's nicht in Einklang zu bringen sind.

Die Untersuchung der Hydrirungsproducte des Nicotins, mit grösseren Materialmengen fortgesetzt, wird jedenfalls zur Klarheit führen und hoffe ich darüber bald nähere Aufschlüsse bringen zu können.

Zur Kenntniss der aus Berberin entstehenden Pyridincarbonsäuren

von

Richard Mayer.

Aus dem I. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1892.)

Ausser den sechs, der Theorie nach möglichen Pyridindicarbonsäuren sind noch deren drei dargestellt und als selbstständige Verbindungen beschrieben worden.

Eine derselben wurde von H. Fürth[1] aus Berberonsäure erhalten, jedoch in so geringen Quantitäten, dass die Zurückführung auf eine der sechs bekannten Pyridindicarbonsäuren nicht gelang.

Ich habe diese Säure, die in der Literatur vielfach Beronsäure genannt wird, untersucht und ihre Identificirung durchgeführt.

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung derselben, die Berberonsäure, wurde zuerst von Weidel[2] dargestellt und als Pyridintricarbonsäure erkannt. Sie bildet tricline Prismen, die lufttrocken zwei, mitunter auch ein Molecül Krystallwasser enthalten, verwittert sehr rasch an der Luft und wird in wässeriger Lösung von schwefelsaurem Eisen intensiv roth gefärbt. Das, mit Ätzkalk destillirte Kalksalz liefert Pyridin. Ihre Tribasicität stellte Fürth[3] durch Untersuchung der möglichen Salzreihen fest; zugleich trachtete er durch pyrogenetische Zersetzung sowohl der freien Säure, wie auch ihrer Salze zu einer Pyridin-

[1] Monatsh. f. Chem. 2, S. 426.

[2] Ber. d. k. Akad. 78, 2. Abth. Juniheft.

[3] Monatsh. f. Chem. 2. S. 416 u. ff.

dicarbonsäure zu gelangen, ohne jedoch ein anderes Product als Pyridinmonocarbonsäuren erhalten zu können. Unterdessen hatten Hoogewerf und van Dorp[1] die Beobachtung gemacht, dass aus mehrbasischen Carbonsäuren des Pyridins beim Kochen mit Eisessig solche von geringerer Basicität oft erhältlich sind. Dieses Verfahren erwies sich als erfolgreich bei Berberonsäure und lieferte eine Pyridindicarbonsäure, die Fürth folgendermassen beschreibt: Wasserfreie, farblose Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich, die von Alkohol, auch beim Erhitzen nur in sehr geringer Menge aufgenommen werden. Gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen, mit essigsaurem Kupfer in heisser Lösung einen blaugrünen Niederschlag, welch letzterer sich beim Erkalten auflöst. In wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Eisen keine Färbung. Schmelzpunkt 263°. Die feuchte Substanz färbt sich an der Luft roth. Er erkannte sie als Pyridindicarbonsäure und stellte ihr saures Kaliumsalz dar, das mit der Säure die Eigenschaft des Rothwerdens an der Luft gemeinsam hat. Er schloss aus alledem, dass er es hier mit einer, bisher unbekannten Säure zu thun habe.

Behufs Gewinnung derselben musste ich erst Berberonsäure darstellen; da ich hiebei einige, von den bisherigen Angaben abweichende Beobachtungen machte, so will ich in Kürze den von mir eingehaltenen Weg beschreiben.

Käufliches Berberin wurde in vier Partien, jede zu circa 50 *g* in einem geräumigen Kolben der Oxydation unterworfen. Nachdem die stürmische Einwirkung der Salpetersäure nachgelassen hatte, wurde solange unter Erneuern der verdampften Säure gekocht, bis die Flüssigkeit nur mehr weingelb erschien. Dann entfernte ich durch Abdestilliren den grössten Theil der Salpetersäure und erhielt aus der verbleibenden syrupartigen Flüssigkeit gelblich gefärbte Krystalle (*A*), deren Mutterlauge weiter oxydirt wurde.

Meine so gewonnene Ausbeute betrug circa 14% der angewendeten Menge Berberin.

Die Theile, aus denen keine Krystalle mehr zu erhalten waren, vereinte ich und versetzte sie mit Barytwasser. Der zuerst

[1] Berl. Ber. XIV, S. 974.

herausfallende reichliche Niederschlag gab, mit Schwefelsäure zersetzt, noch Berberonsäure. Aus der Mutterlauge, die von demselben abfiltrirt worden war, erhielt ich nach Behandlung mit Schwefelsäure eine weitere Menge einer krystallinischen Substanz *(B)*, die nicht mehr die rothe Reaction mit schwefelsaurem Eisen zeigte.

Die so hergestellte Berberonsäure hatte den Schmelzpunkt 234—235°, gab die rothe Eisenreaction und das in der Kälte lösliche, in der Hitze unlösliche Kupfersalz. Von Krystallwasser wurden sowohl eines als auch zwei Molecüle gefunden. Ihre Eigenschaften stimmen demnach mit der Berberonsäure, die Fürth's Ausgangsproduct bildete bis auf den Schmelzpunkt, den er zu 243° angibt, überein. Da durch blosses Umkrystallisiren der der Säure zäh anhängende gelbe Körper sehr schwer wegzubringen ist, löste ich dieselbe in concentrirter Salzsäure und fällte sie daraus durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure, wobei ich eine rein weisse Substanz erhielt, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wieder den Schmelzpunkt 235° zeigte; denselben fand ich auch bei Berberonsäure, die ich durch Zersetzung ihrer Salze gewonnen hatte.

Darstellung der Pyridindicarbonsäure aus Berberonsäure.

Zur Herstellung der Pyridindicarbonsäure aus Berberonsäure, welch erstere ich mit dem ihr oft beigelegten Namen Beronsäure der Kürze wegen im Folgenden bezeichne, wurde ein Gemenge von 10 *g* Berberonsäure, Essigsäure und Essigsäure-Anhydrid (2 : 1) durch sechs Stunden auf Siedetemperatur erhitzt, wobei Kohlensäure-Abspaltung durch vorgelegtes Barytwasser nachzuweisen war.

Da nach beendetem Erhitzen noch unveränderte Berberonsäure an der Reaction mit schwefelsaurem Eisen zu erkennen war, brachte ich das ganze Gemisch in Röhren, die zugeschmolzen und durch sechs Stunden auf 160° erhitzt wurden. Das Reactionsproduct löste ich nach dem Vertreiben der Essigsäure in viel heissem Wasser und versetzte es in einer geräumigen Schale mit reinem Bleicarbonat. Der Niederschlag der aus der braunen Flüssigkeit herausfiel, wurde abfiltrirt und so

lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Schwefelwasserstoff nur mehr eine leichte Braunfärbung erkennen liess. Das Bleisalz am Filter war gelblich, das Filtrat braun. Dieses, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte eine sehr geringe Menge einer bräunlichen Substanz, deren Lösung mit Kupferacetat einen in der Hitze unlöslichen, in der Kälte löslichen, grünen Niederschlag gab. Es war demnach bei dieser Reaction keine irgendwie erheblichere Menge von Monopyridincarbonsäure entstanden. Das unlösliche Bleisalz, das am Filter geblieben war, zersetzte ich nach dem Suspendiren in Wasser durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Dem Schwefelblei konnten durch mehrmaliges Auskochen noch zurückgehaltene Substanzmengen entzogen werden. Die, nach dem Einengen der so erhaltenen Lösungen, herausfallenden Krystalle waren gelb, liessen sich jedoch mittelst Blutkohle sehr leicht reinigen, und bildeten weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 249°. Nach dem Gange der Darstellung müssten nun diese Krystalle der Beronsäure entsprechen. In der That bemerkte ich auch, dass deren Mutterlauge beim Stehen an der Luft zunächst am Rande, später durch die ganze Flüssigkeit roth wurde. Ebenso war es auch mit feuchter Substanz; jedoch die reinste Partie mit dem constanten Schmelzpunkt von 249° zeigte diese Erscheinung nur in sehr geringem Masse. Die Elementaranalyse ergab folgende Werthe:

0·2007 *g* Substanz lieferten 0·3674 *g* Kohlensäure und 0·0474 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet $C_7H_5NO_4$	Gefunden
C	50·29	49 93
H	2·99	2·63

Sie enthält kein Krystallwasser.

Die Eigenschaften, die Fürth für Beronsäure angibt: wasserfreie, farblose Krystalle, in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht, in Alkohol schwer löslich, mit schwefelsaurem Eisen keine Färbung, Rothfärbung in feuchtem Zustande an der

Luft, sowie die Analyse, finden sich an der von mir dargestellten Säure alle wieder, hingegen differiren die Schmelzpunkte (bei Fürth 263°, bei mir 249°) beträchtlich.

Nun werde ich im Folgenden den Nachweis führen, dass die Beronsäure identisch ist mit Cinchomeronsäure und gerade für diese Säure existiren dreierlei verschiedene Angaben betreffs des Schmelzpunktes, von welchen sich zwei mit der meinigen und eine andere mit der Fürth's decken. Nämlich: Weidel und Schmidt,[1] wie auch Hoogewerf und van Dorp[2] 249—251°, Skraup[3] 258—259°, Öchsner de Coninck[4] 266—268° (bei 250° beginnend). Bei einer so grossen Divergenz der Angaben kann wohl diesem Unterschiede zwischen der von mir dargestellten Säure und der Beronsäure keine grosse Bedeutung beigelegt werden, umsoweniger, als diese Schmelzpunkte eigentlich Zersetzungspunkte sind, die je nachdem rascher oder langsamer erhitzt wird, sich nach oben oder nach unten verschieben.

Die soeben beschriebenen Eigenschaften dieser Säure passen vollkommen auf Cinchomeronsäure. Nun gibt die letztere mit Salzsäure eine eminent krystallisirende Verbindung, die zuerst von Skraup dargestellt und von v. Lang gemessen wurde.

Sie schien mir besonders geeignet, um damit den Nachweis der Identität von Beronsäure mit Cinchomeronsäure zu führen.

Ich habe zu diesem Behufe den reinsten Theil der Säure (von dem eine Partie zur Analyse gedient hatte). in Salzsäure aufgelöst und diese Lösung langsam über Schwefelsäure abdunsten lassen. Es schieden sich fächerförmig angeordnete Täfelchen aus, die trotz aller Vorsicht nicht in einen, für die Messung brauchbaren Zustand gebracht werden konnten. Erst nachdem ich diese Krystalle neuerdings in etwas verdünnterer Salzsäure gelöst hatte, erhielt ich nach allmälichem Abdunsten wohlausgebildete Krystalle, die Herr Dr. R. Köchlin, dem ich für seine liebenswürdige Mühewaltung hier meinen Dank

---

1 Berl. Ber. XII, S. 1148.

2 Ann. Chem. 204, S. 84.

3 Berl. Ber. XV, S. 1507.

4 Compt. rend. 91, S. 296, und Berl. Ber. XIII, S. 1996.

ausspreche, so freundlich war zu messen. Er theilt mir hierüber Folgendes mit:

»Die mir zur Messung behufs Constatirung der Identität mit den von Lang gemessenen Krystallen der Verbindung $C_7H_5NO_4 \cdot HCl$ übergebenen Krystalle sind monosymmetrisch und zeigen folgende Combination:

	(100)	(001)	(110)	(120)	(590)
Lang fand	—	(001)	(110)	—	(590)

überdies konnte ich eine nicht messbare Pyramide in der Zone {110·001} beobachten. Die Krystalle sind ausgezeichnet spaltbar nach (100), unvollkommen nach (110). Die Messungen von neun Krystallen ergaben im Mittel:

	Köchlin gemessen	von Lang	
		gemessen	berechnet
(110) : (1$\bar{1}$0)	86°13′	86°44′	—
(110) : (120)	18°42′	—	18°43⅓′
(110) : (590)	16°27′	16° 8′	16°10′
(110) : (001)	82°30′	82°56′	—

Die von Lang gerechneten Elemente sind: $a : b : c =$ 0·9584 : 1 : ? $ac = 99°45'$.

Nachdem die Krystalle fächerförmige Aggregate sind und infolge dessen sehr schwankende und unsichere Werthe ergeben, kann die Übereinstimmung der Winkel von Lang's mit meinen als genügend und die Identität als festgestellt betrachtet werden.«

Von der Substanz, deren einer Theil gemessen worden war, wurde ein anderer zu einer Verbrennung und ein dritter zur Chlorbestimmung verwendet.

I. 0·2130 *g* Substanz gaben 0·3216 *g* Kohlensäure und 0·0605 *g* Wasser.

II. 0·2130 *g* Substanz gaben 0·1474 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Berechnet $C_7H_5NO_4.HCl$		Gefunden	
	I	II	I	II
C	41·27	—	41·18	—
H	2·94	—	3·15	—
Cl	—	17·44	—	17·12

Es ist demnach die Beronsäure identisch mit Cinchomeronsäure.

Diese Säure ist als Zersetzungsproduct dreier verschiedener Pyridintricarbonsäuren möglich, nämlich derjenigen, welche in Stellung β und γ je ein Carboxyl haben. Die dem dritten Carboxyl in der Berberonsäure anzuweisenden Stellungen sind durch die Thatsache, dass diese Säure mit schwefelsaurem Eisen die bekannte rothe Reaction gibt, auf die zwei, dem Stickstoff benachbarten beschränkt. Da nun aber feststeht, dass die Pyridintricarbonsäure (α β γ) mit Berberonsäure nicht identisch ist, bleibt als einzige zulässige Annahme für die letztere, dass ihre Carboxyle in α'βγ angeordnet sind.

Ich habe mich bemüht, das Resultat dieser Schlussfolgerung experimentell zu bekräftigen, indem ich versuchte eine Spaltung der Berberonsäure in einem, diesem Zwecke dienlichen Sinne durchzuführen. Da mir dieselbe nur in geringen Quantitäten zur Verfügung stand, machte ich zunächst mit Cinchomeronsäure einen orientirenden Versuch.

Zerfall der Cinchomeronsäure beim Erhitzen mit Chinolin.

Wie bekannt, liefert diese Säure, für sich erhitzt, ein Gemenge von Isonicotinsäure und Nicotinsäure.[1] Ihr saures Natriumsalz zerfällt nach Skraup[2] bei höherer Temperatur unter Bildung von Isonicotinsäure (γ Pyridincarbonsäure).

Diese Zersetzungen liefern beide die Isonicotinsäure in ziemlich geringen Mengen, und zwar erhält man beim Erhitzen der Cinchomeronsäure für sich kaum mehr, als 20 % an

[1] Hoogewerf und van Dorp, Ann. Chem. 207, S. 221.
[2] Akad. Ber.

Isonicotinsäure, während die Hauptmenge Nicotinsäure ist. Nicht viel günstiger ist die Ausbeute beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes, denn auch hier werden nur circa 25 % an Isonicotinsäure gebildet, indem hauptsächlich Nicotinsäure entsteht.

Das Erhitzen der Cinchomeronsäure mit Essigsäure und Essigsäure — Anhydrid, wobei ebenfalls eine totale Spaltung in Pyridinmonocarbonsäuren eintritt, liefert vorwiegend Nicotinsäure.

Günstigere Resultate habe ich erzielt durch Erwärmen der Cinchomeronsäure mit Chinolin.

3·5 *g* der Säure mit 18 *g* vollkommen trockenen und durch Destillation gereinigten Chinolins wurden am Rückflusskühler erhitzt. Zunächst erfolgte Lösung der Säure und bei circa 200° war ein leichtes Aufschäumen und Trübung des vorgelegten Barytwassers zu bemerken. Nach beendeter Reaction wurde das überschüssige Chinolin durch Wasserdampf abgetrieben und die zurückbleibende dunkelbraune Masse nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Thierkohle entfärbt. Aus der klaren Lösung erhielt ich Krystalle vom Schmelzpunkt 305° und in bei weitem geringerer Menge solche von niedrigerem Schmelzpunkte.

Die ersteren wurden analysirt und zwar gaben:

0·2954 *g* Substanz, 0·6321 *g* Kohlensäure und 0·1076 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet $C_6H_5NO_2$	Gefunden
C	58·53	58·36
H	4·06	4·04

Kein Krystallwasser.

Das Reactionsproduct war demnach Isonicotinsäure und erreichte circa 34 % der in Arbeit genommenen Menge Cinchomeronsäure.

Zersetzung des Dinatriumsalzes der Berberonsäure.

Der Verlauf der Zersetzung von Cinchomeronsäure in Chinolin liess hoffen, dass Berberonsäure, analog behandelt,

Producte liefern würde, die zum Nachweis der Stellung ihres α Carboxyls tauglich wären. Andererseits stand zu befürchten, dass die Zersetzung zu weit gehen könnte, selbst bei sorgfältiger Regulirung der Temperatur, und zum Constitutionsnachweis unbrauchbare Monocarbonsäuren entstehen würden.

Deshalb zog ich vor zwei Carboxyle der Berberonsäure mit Natrium abzusättigen, so dass nur das dritte, freie Carboxyl in Reaction treten konnte.

Es wurden deshalb 9 *g* Berberonsäure auf das Dinatriumsalz verarbeitet, dieses bei 180° getrocknet, mit der fünffachen Menge reinen, trockenen Chinolins versetzt und auf Siedetemperatur des letzteren durch sechs Stunden erhalten. Dabei war die Kohlensäureentwickelung sehr gering und die Aufarbeitung des Reactionsproductes ergab eine Säure, die ein Molecül Krystallwasser enthielt und bei der Analyse die folgenden Werte lieferte:

0·2378 *g* Substanz gaben 0·3954 *g* Kohlensäure und 0·0499 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet ($C_8H_5NO_6$)	Gefunden
C..........	45·49	45·34
H..........	2·36	2·31

Der Schmelzpunkt war 234°. Es war also die Berberonsäure unverändert geblieben.

Da dies offenbar auf die zu niedrige Temperatur zurückzuführen war, wiederholte ich den Versuch mit Zusatz von Diphenylamin, um durch Steigerung der Siedetemperatur eine energischere Reaction zu erreichen. Es wurde hiedurch eine Erhöhung des Siedepunktes auf 260° bewirkt.

Als der vorgelegte Kaliapparat nur mehr sehr unbedeutende Gewichtszunahme erkennen liess, stellte ich das Erhitzen ein. Beim Auseinandernehmen des Apparates war in dem Kolben, der das Reactionsproduct enthielt, starker Pyridingeruch wahrzunehmen. Die Schwefelsäure, durch welche die Kohlensäure streichen musste, bevor sie zur Kalilauge gelangte, gab

mit Alkali im Überschuss versetzt und erhitzt, diesen Geruch in noch bedeutenderem Maasse.

Chinolin und Diphenylamin, durch Extraction mittelst Äther entfernt, liessen eine dunkelbraune Substanz zurück, die bis auf einen geringen Rest einer schmierigen Masse in heissem Wasser löslich war. Die Lösung gab mit Bleiacetat eine gelbliche Fällung, die nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine weisse krystallinische Substanz lieferte. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser wurden Krystalle von dem Schmelzpunkt 234° erhalten. Sie hatten ein Molekül Krystallwasser und gaben in wässeriger Lösung die rothe Reaction mit schwefelsaurem Eisen.

Bei der Elementaranalyse fand ich, dass 0·2237 *g* der Substanz 0·3824 *g* Kohlensäure und 0·566 *g* Wasser lieferten.

In 100 Theilen:

	Berechnet ($C_8H_5NO_6$)	Gefunden
C	45·49	46·62
H	2·36	2·82

Die Analyse zeigt, dass hier ein Gemenge von unveränderter Berberonsäure mit Pyridindicarbonsäure oder mit Pyridinmonocarbonsäure vorliegt.

Aus diesem Gemisch versuchte ich auf verschiedene Weise die Componenten rein zu erhalten. Unter anderem habe ich mich bemüht, Cinchonmeronsäure daraus abzuscheiden mit Hilfe ihrer Salzsäureverbindung, ohne jedoch dabei etwas zu erreichen.

Weiters habe ich das Gemenge in Salzsäure gelöst, mit Platinchlorid versetzt und längere Zeit stehen lassen. Hiebei hat sich ein geringes Quantum gelblicher Krystalle abgeschieden, die ihrem Aussehen nach als Platindoppelverbindung von Pyridinmonocarbonsäure anzusehen sind.

Jedenfalls gelang es durch Behandlung des Dinatriumsalzes mit Chinolin nicht, die Spaltung in einem anderen Sinne herbeizuführen, da, wie die Versuche gezeigt haben, bei der angewendeten Temperatur die Berberonsäure eine tiefergehende

Zersetzung erleidet, indem ein Theil derselben total zerfällt unter Bildung von Pyridin und Kohlensäure.

Untersuchung von *B*.

Bei der Oxydation von Berberin bildet sich nach Angabe Weidel's ausser Berberonsäure noch eine sehr geringe Menge eines Nitroproductes. Dieser Körper, der offenbar seiner gelben Farbe wegen für einen Nitrokörper gehalten wurde, ist nie genau untersucht worden. Da nun die gelb gefärbte Partie *B* immerhin in solcher Menge erhalten wurde (5 *g*), dass sich eine nähere Untersuchung lohnte, beschäftigte ich mich eingehender mit derselben, umsomehr, als darin der Nitrokörper vermuthet werden musste.

Sie erwies sich als löslich in heissem Wasser, wurde von Alkohol wenig, Äther gar nicht aufgenommen. Viermalige Extraction mit heissem Alkohol gab eine gelb gefärbte Lösung und einen schwach gelblichen Rückstand. Dieser, aus Wasser umkrystallisirt, lieferte gelbe Nadeln, von welchen sich auch aus dem alkoholischen Extract eine kleine Menge isoliren liess. Aus diesen Nadeln erhielt ich nach dem Reinigen mit Blutkohle eine weisse krystallinische Substanz von dem Schmelzpunkt 249°, die bei 100° keinen Gewichtsverlust zeigte:

0·2002 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3592 *g* Kohlensäure und 0·0545 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet ($C_7H_5NO_4$)	Gefunden
C........	50·29	48·93
H........	2·99	3·03

Die wässerige Lösung reagirte nicht mit schwefelsaurem Eisen. Da die erhaltenen Resultate nicht genügten, um die vermuthete Identität mit Cinchomeronsäure nachzuweisen, verwerthete ich die früher gemachten Erfahrungen über Zersetzung dieser Säure in Chinolin, um den erstrebten Nachweis zu führen. $2^1/_2$ *g* der Substanz kamen in Verwendung und lieferten ein Reactionsproduct, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser,

soweit der Schmelzpunkt ein Urtheil erlaubte aus Isonicotinsäure bestand, die mit etwas Nicotinsäure vermengt war. Ich benützte die, von Weidel und Herzig[1] angegebene Thatsache, dass die erstere in Alkohol schwer, die andere leicht löslich ist, zur weiteren Trennung und erhielt Krystalle von dem Schmelzpunkt 305—306°.

0·2518 *g* dieser Substanz gaben bei der Elementaranalyse 0·5389 Kohlensäure und 0·0995 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet ($C_6H_5NO_2$)	Gefunden
C........	58·53	58·37
H........	4·06	4·39

Sie enthält kein Krystallwasser.

Die so erhaltene Isonicotinsäure gestattet den Schluss, dass der Theil *B* unreine Cinchomeronsäure war.

Da trotz aller Sorgfalt kein Nitrokörper zu finden war, kann wohl angenommen werden, dass bei der Oxydation von Berberin mit Salpetersäure kein solcher entstanden war.

Das Auftreten der Cinchomeronsäure als Oxydationsproduct des Berberins kann man entweder durch die Annahme erklären, dass sie direct aus diesem entsteht, oder auch, dass die zunächst gebildete Berberonsäure bei anhaltendem Kochen mit Salpetersäure, ganz so, wie beim Erhitzen mit Essigsäure, in Cinchomeronsäure und Kohlensäure zerfällt.

W. H. Perkin[2] jun. hat aus den Resultaten, die er bei Oxydation des Berberins erhielt, den Schluss gezogen, dass dieses Alkaloïd in Bezug auf seine Constitution mit Papaverin[3] und Narcotin[4] verwandt, und schliesslich als ein Derivat des Isochinolins zu betrachten ist.

[1] Monatsh. f. Chem. 1, S. 41.

[2] Berl. Ber. XXII, Ref. 294.

[3] Goldschmied, Monatsh. f. Chem. 9, S. 350.

[4] Roser, Ann. Chem. 254, S. 357.

Diese Annahme findet in der Bildung der Berberonsäure, welche als Spaltungsproduct Cinchomeronsäure liefert, und in dem Umstande, dass bei der Oxydation des Berberins mit Salpetersäure möglicherweise auch direct diese Pyridindicarbonsäure entsteht, insofern eine Bestätigung, als man weiss, dass Isochinolin, beziehungsweise dessen Derivate bei der Oxydation auch Cinchomeronsäure liefern.

Ich erfülle schliesslich eine Pflicht aufrichtiger Dankbarkeit, indem ich Herrn Prof. Weidel für seine vielfache, werthvolle Unterstützung, und die guten Rathschläge, durch die er mich in der Arbeit förderte, an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Über die Dissociation der Ferriphosphate durch Wasser und Salzlösungen

von

Dr. **Br. Lachowicz,**
Privatdocent an der k. k. Universität Lemberg.

Über die Eigenschaften und das Verhalten der Ferriphosphate gegenüber anderen Körpern liegen nur spärliche Untersuchungen vor. Bezüglich des orthophosphorsauren Eisenoxyds finden wir in der betreffenden Literatur Angaben über die Unlöslichkeit desselben in Wasser und Essigsäure, seiner Löslichkeit in Mineralsäuren, dann Weinsäure und Citronensäure. Ausser diesen, als erwiesen angenommenen Thatsachen, finden sich noch die Angaben von Senft,[1] dass das huminsaure Ammon die Löslichkeit des Eisenphosphats befördert und von de Luna,[2] nach welchem das Eisenphosphat durch Kalium-, Natrium- und Ammonsalze leichter löslich wird. In Betreff seiner Unlöslichkeit in Wasser gibt Bergmann an, dass ein Theil Eisenphosphat in 1500 Theilen kochenden Wassers sich auflöst und im »Ausf. Lehrbuche der Chemie« von Michaelis findet sich noch eine Angabe, dass ein Theil Eisenphosphat in 12000 Theilen kohlensäurehältigem Wasser (ein Volumen Wasser, zwei Volumen CO_2) sich auflöst. Endlich findet sich noch in den Berichten d. d. ch. Ges. 1880, S. 2402 eine Notiz über den Vortrag des Herrn Kostitscheff in St. Petersburg, welcher die Vermuthung aussprach, dass das Eisenphosphat in Gegenwart von kohlensaurem Calcium, besonders von doppeltkohlensaurem Calcium durch Wasser zersetzt wird.

---

[1] Gesteins- und Bodenkunde, 1877, 329.

[2] Heiden, Lehrbuch der Düngemittel, 2. Aufl. 494.

Im Nachstehenden erlaube ich mir die Resultate mitzutheilen, die ich gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens der Ferriphosphate gegenüber anderen Körpern für das orthophosphorsaure Eisenoxyd gesammelt habe.

Zum Zwecke der erwähnten Untersuchung trachtete ich vor allem ein reines Präparat von Eisenphosphat zu erhalten. Ich habe nach den bekannten Methoden aus Eisenchlorid und Natriumphosphat (1 : 2) mehrere Male das Eisenphosphat darzustellen versucht, niemals aber einen Körper von der theoretischen Formel $FePO_4$ erhalten. Es finden sich in der die Darstellung des orthophosphorsauren Eisenoxyds betreffenden Literatur auch verschiedene Angaben. Schon Gmelin erwähnt in seinem Handbuche der Chemie, dass das durch Ausfällen des Eisenchlorids mit gewöhnlichem, phosphorsauren Natron dargestellte Salz der theoretischen Formel $FePO_4$ nicht entspreche. Nach Winkler,[1] Heidenreich[2] und Struve[3] ist das aus neutraler Lösung gefällte Salz, nach Wackenroder,[4] Ludwig und Mohr[5] das aus essigsaurer Lösung gefällte das normale Phosphat, während Fresenius und Will[6] letzterem die Formel $3\,P_2O_5 . 2\,Fe_2O_3$ geben.

Es wurden daher auf verschiedene Weise dargestellte Präparate untersucht, wobei es sich herausstellte, dass ein Salz von der Formel $FePO_4$ nur zufällig erhalten werden kann, während sich gewöhnlich ein Niederschlag von grösserem oder geringerem Gehalte an Phosphorsäure bildet. So zum Beispiel war die Zusammensetzung der drei, bei ungleichen Bedingungen dargestellten Präparate, die folgende:

a) Das käufliche Eisenphosphat, fein gepulvert und mit Wasser mehrere Male ausgewaschen (kein Chlor gefunden) enthielt:

$$63 \cdot 72\% \ PO_4, \ 36 \cdot 51\% \ Fe.$$

---

1 Jahresb. pr. Pharm. 5, 337.
2 Jahresb. 1861, 306.
3 N. Petersb. Akad. Bull. I., 465.
4 Archiv. Pharm. (2) 53, S. 1.
5 Zeitschr. an. Ch. 2., 250.
6 Ann. Ch. 50, 379.

Die Formel $FePO_4$ verlangt:

$62 \cdot 91\% \; PO_4, \; 37 \cdot 08\% \; Fe.$

b) Der aus heisser Lösung von Eisenchlorid und Binatriumphosphat (1 : 2), unter Zusatz von Ammon bis zur neutralen Reaction, ausgefällte Niederschlag, enthielt nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, bis kein Chlor mehr im Abflusswasser nachgewiesen werden konnte:

$64 \cdot 41\% \; PO_4, \; 34 \cdot 26\% \; Fe.$

c) Ein anderes Präparat wurde dargestellt beim Überschuss von phosphorsaurem Natron. Der abfiltrirte Niederschlag wurde in grösserer Menge Wasser zwei Stunden lang gekocht, filtrirt und noch so lange mittelst Aufschlämmens in heissem Wasser gewaschen, bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Im Mittel wurde gefunden:

$53 \cdot 89\% \; PO_4, \; 42 \cdot 17\% \; Fe.$

Die verschiedene Zusammensetzung dieser, sowie anderer Präparate, die analysirt wurden, sowie der Umstand, dass der anfänglich weiss gefärbte Niederschlag nach längerem Behandeln mit Wasser allmälig braun wird, führten auf den Gedanken, es könne das Wasser von wesentlichem Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages sein, was auch durch die nachstehende Untersuchung bestätigt wurde.

Einwirkung von Wasser.

Die Untersuchung der Einwirkung von Wasser wurde derart ausgeführt, dass das unter *b)* beschriebene Eisenphosphat längere Zeit und bei verschiedener Temperatur der Einwirkung von Wasser ausgesetzt und viermal in verschiedenem Einwirkungsstadium analysirt wurde. Die Untersuchung wurde somit auf vier Versuche getheilt:

Im ersten Versuch wurde das erwähnte Präparat von Eisenphosphat in fünfzigfacher Menge Wassers aufgeschlämmt, 24 Stunden stehen gelassen, filtrirt und diese Operation zehnmal wiederholt. Beim jedesmaligen Filtriren röthete das Ablaufwasser deutlich das Lackmuspapier, und während es jedesmal beträcht-

liche Mengen von Phosphorsäure enthielt, war das Eisen kaum mittelst Schwefelcyankalium nachzuweisen.

Im zweiten Versuche wurde das auf obige Weise gewaschene Eisenphosphat noch fünfmal mit derselben Menge Wassers zwei bis drei Stunden auf dem Sandbade gekocht und jedesmal gleich darauf filtrirt.

Der dritte Versuch war die Wiederholung des zweiten. Das nach der letzten Operation resultirende Eisenphosphat wurde im vierten Versuch noch so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis das Ablaufwasser mit Ammon und Magnesiamixtur versetzt, in der ersten Viertelstunde keinen nachweisbaren Niederschlag absetzte.

Die Analysen dieser vier Einwirkungsproducte von Wasser auf Eisenphosphat sind in der nachstehenden Tafel zusammengestellt.

Nr. des Versuches	Analysirte Menge des Eisen-phosphats	Zusammensetzung der Rückstände			
		P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	Fe_2O_3	P_2O_5 %	Fe_2O_3 %
1	0·1623	0·1170	0·0894	46·33	55·08
2	0·1556	0·1099	0·0868	45·17	55·78
3	0·1875	0·1248	0·1097	42·56	58·49
4	0·1760	0·1095	0·1091	39·82	61·98

Das im Versuche 4 resultirende Eisenphosphat nähert sich, seinen Bestandtheilen nach, der Formel: $3\,Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2O_3$, welche:

P_2O_5 .... 40·07%,
Fe_2O_3 .... 60·20

verlangt.

Da das im Versuche 4 analysirte Eisenphosphat längere Zeit mit Wasser stehen gelassen oder einige Stunden mit demselben gekocht noch immer Phosphorsäure an dasselbe abgab und da alle unter *a, b, c* erwähnten Präparate von Eisenphosphat sich in derselben Weise verhielten, d. i. beim Digeriren mit

Wasser ihre Phosphorsäure nach und nach verloren, wurde noch die Einwirkung von Wasser auf Eisenphosphat unter Zusatz von frisch gefälltem Eisenhydroxyd untersucht.

Die Menge des zugesetzten Eisenhydroxyds hat soviel betragen, dass Gemische im Molekülen-Verhältniss:

$$6\ Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2(OH)_6$$
$$Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2(OH)_6$$
$$Fe_2(PO_4)_2 + 2\ Fe_2(OH)_6$$

eines nach dem anderen der Einwirkung von Wasser ausgesetzt wurden. Zur Untersuchung wurde das beim Versuch 2 beschriebene und analysirte Eisenphosphat genommen. Die erhaltenen Resultate sind im Folgenden tabellarisch zusammengestellt.

Nr. des Versuches	Menge des		Menge des Wassers	Dauer der Einwirkung	In Lösung gegangene		
	Eisenphosphats	Eisenoxyds			P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	P_2O_5 in Procenten	Fe_2O_3
5	1·466	0·122	500 cm^3	1 Stunde bei 100°	0·0972	4·24	Spuren
5	1·466	0·122	500	24 Stund. bei 20°	0·0187	0·81	»
6	1·1728	0·6123	500	1 Stunde bei 100°	0·0243	1·32	»
7	0·5864	0·6123	500	1 Stunde bei 100°	0·0088	0·96	»

Aus diesen Versuchszahlen ergibt sich die Thatsache, dass obgleich das Wasser sehr wenig von Eisenphosphat auflöst, es in ungemein grösserer Menge zersetzt. Es wurde oftmals beobachtet, dass die Quantität des zersetzten Eisenphosphats bei einer und derselben Temperatur von der Menge des Wassers abhängt und dass die Zersetzung nicht weiter fortschreitet, wenn die in Lösung übergegangene Phosphorsäure aus dem Wirkungskreis nicht entfernt wird, dass somit die Massenwirkung des Wassers nach Erreichung eines chemischen Gleichgewichtes der auf einander wirkenden Körper sein Ende findet. Es ist selbstverständlich, wie dies auch obige Zahlen beweisen,

dass je mehr das Eisenphosphat zersetzt ist, oder je mehr Eisenhydroxyd sich schon im Niederschlage befindet, desto weniger von dem ersteren zersetzt wird, dass jedoch die Zersetzung immer, wenn auch nach und nach langsamer, fortschreitet und es kann angenommen werden, dass bei genügender Wassermenge die ganze Phosphorsäure dem Eisenphosphat entzogen werden kann.

Einwirkung der Salze.

Zur Feststellung des Verhaltens des Eisenphosphats gegenüber anderen Factoren wurde dasselbe der Einwirkung verschiedener Salze ausgesetzt. Es konnte nämlich erwartet werden, dass die Anwesenheit der Salze die Zersetzung des Eisenphosphates entweder befördert oder sie hemmt oder aber eine grössere Löslichkeit desselben bewirkt.

Bezüglich der betreffenden Versuche muss vorausgeschickt werden, dass sie unter möglichst denselben Bedingungen, wie Temperatur, Reagentien, Gefässe und sonstige Hilfsmittel ausgeführt wurden. Das zur Untersuchung angewandte Eisenphosphat war im Versuch 2 beschrieben. Die Genauigkeit reichte nicht unter 0·0015 der angegebenen Zahlen. Die Versuchsfehler konnten entweder durch Schwanken der Temperatur (21—26°) entstehen oder dadurch, dass das Filtrirpapier, wenn auch immer dasselbe, einen Theil des fein vertheilten Eisenphosphates durchliess.

Ich habe so die Einwirkung von $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $NaC_2H_3O_2$, KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $NaNO_3$, $CaH_2(CO_3)_2$ untersucht und gefunden, dass die Lösungen je nach der Natur der Salze die Dissociation befördern oder hemmen.

Bei jedem Versuch wurden die den 4*g* $NaHCO_3$ äquivalente Mengen der Salze in 1000 cm^3 Wasser aufgelöst, in dieser Lösung 0·5864*g* Eisenphosphat suspendirt und 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur und öfterem Umrühren stehen gelassen. Das Filtrat zur Trockene abgedampft, in einigen Tropfen Salzsäure aufgelöst, wurde analysirt. Die Phosphorsäure wurde mittelst Weinsäure und Magnesiamixtur vom Eisen getrennt.

Ausser den angeführten Salzlösungen wurde behufs Vergleichung im Versuch 8 die Einwirkung von reinem Wasser und im Versuch 9 die Einwirkung von mit CO_2 gesättigtem Wasser auf dieselbe Menge Eisenphosphates und bei denselben Bedingungen untersucht. Die diesbezüglichen Resultate finden sich in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt:

Nr. des Versuches	Salzlösung in 1000 *cm*³ Wasser	Dauer der Einwirkung	Menge des Eisenphosphats	Gelöste P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	Gelöstes Fe_2O_3
8	reines Wasser	24 Stunden	I. 0·5864	0·0066	0·0026
			II. 0·5864	0·0054	0·0024
9	mit CO_2 gesättigtes Wasser		I. 0·5864	0·0062	0·0036
			II. 0·5864	0·0051	0·0039
			III. 0·5864	0·0060	0·0028
10	4 *g* $NaHCO_3$		I. 0·5864	0·0241	0·0044
			II. 0·5864	0·0237	0·0040
11	5·046 *g* Na_2CO_3		I. 0·5864	0·2971	0·0016
			II. 0·5864	0·2942	0·0020
12	2·284 *g* $(NH_4)_2CO_3$		I. 0·5864	0·0222	0·0026
			II. 0·5864	0·0235	0·0021
13	6·761 *g* Na_2SO_4		I. 0·5864	0·0081	0·0015
			II. 0·5864	0·0091	0·0022
14	6·364 *g* $(NH_4)_2SO_4$		I. 0·5864	0·0062	0·0021
			II. 0·5864	0·0061	0·0019

Nr. des Versuches	Salzlösung in 1000 cm^3 Wasser	Dauer der Einwirkung	Menge des Eisenphosphates	Gelöste P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	Gelöstes Fe_2O_3
15	6·476 *g* $NaC_2H_3O_2$	24 Stunden	I. 0·5864 II. 0·5864	0·0141 0·0137	0·0016 0·0020
16	5·624 *g* KCl		I. 0·5864 II. 0·5864	0·0056 0·0059	0·0020 0·0025
17	4·410 *g* NaCl		I. 0·5864 II. 0·5864	0·0058 0·0060	0·0022 0·0020
18	4·029 *g* NH_4Cl		I. 0·5864 II. 0·5864 III. 0·5864	0·0048 0·0054 0·0051	0·0032 0·0025 0·0022
19	6·464 *g* $NaNO_3$		I. 0·5864 II. 0·5864	0·0045 0·0051	0·0025 0·0029
20	1·132 *g* $CaH_2(CO_3)_2$		I. 0·5864 II. 0·5864	0·0069 0·0078	0·0035 0·0034

woraus sich im Mittel und in Procenten nachstehende Mengen der in Lösung gegangenen Phosphorsäure und Eisenoxyds berechnen:

Nr. des Versuches	Salzlösung	Gelöste P_2O_5 %	Gelöstes Fe_2O_3 %
8	reines Wasser	0·65	0·43
9	mit CO_2 gesättigt	0·61	0·58
10	$NaHCO_3$	2·59	0·72
11	Na_2CO_3	32·24	0·31
12	$(NH_4)_2CO_3$	2·46	0·39

Nr. des Versuches	Salzlösung	Gelöste P_2O_5 %	Gelöstes Fe_2O_3 %
13	Na_2SO_4	0 93	0·31
14	$(NH_4)_2SO_4$	0·68	0·34
15	$NaC_2H_3O_2$	1·50	0·31
16	KCl	0·63	0 39
17	NaCl	0·65	0·35
18	NH_4Cl	0·54	0·44
19	$NaNO_3$	0·52	0·46
20[1]	$CaH_2(CO_3)_2$	0 80	0·58

Viel deutlicher treten die Unterschiede in der Einwirkung mancher Salze bei höherer Temperatur hervor. Ich habe je 0·2254 *g* desselben Eisenphosphats drei Viertelstunden lang einmal mit 80 *cm*³ reinen Wassers und dann mit 6% Lösungen von K_2SO_4, NH_4Cl, NaCl am Rückflusskühler gekocht. Die in Lösung gegangene Phosphorsäure wurde gewogen. Die nachstehende Tabelle gibt die Unterschiede in der Einwirkung obiger Salze an:

Nr. des Versuches	Menge des Eisen-phosphats	6% Salz-lösung in 80 *cm*³ Wasser	Dauer der Ein-wirkung	Gelöste P_2O_5	
				als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	in Procenten
21	0·2254	—	¾ Stunden bei 100°	0·0090	2·57
22	0·2254	K_2SO_4		0·0107	3·01
23	0·2254	NH_4Cl		0·0052	1·46
24	0·2254	NaCl		0·0067	1·90

[1] Die Menge des doppelt kohlensauren Calciums steht in keinem Verhältniss zu den Mengen anderer Salze.

Zuletzt wurde noch die Einwirkung von kohlensaurem Ammon auf Eisenphosphat bei Gegenwart von frisch gefälltem Eisenhydroxyd untersucht. Das Verhältniss der beiden letzten entsprach der Formel $Fe_2(PO_4)_2 + Fe_2(OH)_6$. Der Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, wie der Versuch Nr. 6.

Nr. des Versuches	Menge des		Salzlösung in 500 cm^3 Wasser	Dauer der Einwirkung	Gelöste P_2O_5	
	Eisenphosphats	Eisenoxyds			als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	in Procenten
6	1·1728	0·6123	reines Wasser	1 Stunde bei 100°	0·0243	1·32
25	1·1728	0·6123	1 *g* $(NH_4)_2CO_3$		0·0465	2·54

Einwirkung von Huminsäuren.

Ungelöste Huminsäure[1] wirkt auf Eisenphosphat bei Gegenwart von Wasser nicht ein. Zur Lösung derselben wurde doppeltkohlensaures Natron und kohlensaures Ammon angewandt; da jedoch dieselben schon allein ziemlich stark auf Eisenphosphat einwirken, war es angezeigt, zur Bestimmung der Einwirkung der ersteren, Versuche mit und ohne Huminsäure auszuführen.

Im Versuch Nr. 10 wurde die Einwirkung von 4 *g* $NaHCO_3$ in 1000 cm^3 Wasser auf Eisenphosphat untersucht. Bei denselben Bedingungen unter Zusatz von Huminsäure wurde der Versuch Nr. 26 ausgeführt. In beiden anderen Versuchen, Nr. 27 und 28 wurde die Einwirkung von 25 Tropfen einer 10%igen Lösung von kohlensaurem Ammon,[2] in 1000 cm^3 Wasser aufgelöst, mit und ohne Zusatz von 0·431 *g* Huminsäure untersucht. Die nachstehende Tabelle stellt die Resultate zusammen:

[1] Nach Mulder dargestellt (Ann. Ch. 36, 243).

[2] Die kleinste Menge von kohlensaurem Ammon, die zur Lösung von 0·431 *g* Huminsäure nothwendig war.

Nr. des Versuches	Salzlösung in 1000 cm^3 Wasser	Menge des Eisenphosphats	Menge der Huminsäure	Gelöste P_2O_5 als $Mg_2P_2O_7$ gewogen	Gelöste Fe_2O_3
10	4 g $NaHCO_3$	I. 0·5864	—	0·0241	0·0044
		II. 0·5864	—	0·0237	0·0040
26		I. 0·5864	0·1724	0·0243	0 0055
		II. 0·5864	0·1724	0·0257	0·0059
27	25 Tropfen 10% Lösung von $(NH_4)_2CO_3$	I. 0·5864	0·431	0·0227	0·0081
		II. 0·5864	0·431	0·0212	0·0083
28		I. 0·5864	—	0·0190	0·0029
		II. 0·5864	—	0·0182	0·0021

woraus sich im Mittel und in Procenten die in Lösung gegangene Phosphorsäure und Eisenoxyd berechnen:

Nr. des Versuches	Salzlösung	Menge der Huminsäure	Gelöste P_2O_5 %	Gelöste Fe_2O_3 %
10	$NaHCO_3$	—	2·59	0·72
26		0·1724	2·73	0·97
27	$(NH_4)_2CO_3$	0·431	2·38	1·39
28		—	2·01	0·42

Zusammenstellung.

Wie schon erwähnt wurde, findet die ungleiche Zusammensetzung der auf verschiedene Weise dargestellten Eisenphosphatpräparate ihre Erklärung in der zersetzenden Einwirkung des Wassers. Die letztere hängt, ausser von der Temperatur, von der Menge des Wassers und des ausgeschiedenen

Eisenhydroxydes ab, welche beide in das Gleichgewicht der Einwirkung zu kommen trachten, muss somit als eine Massenwirkung angesehen werden. Dass diese Zersetzung des Eisenphosphates in der angegebenen Richtung immer weiter fortschreitet, beweist der Umstand, dass die Phosphorsäure beim Ausspülen mit Wasser, sogar bei Gegenwart eines Überschusses von freiem Eisenhydroxyd in die Lösung übergeht, während von dem Eisenoxyd kaum Spuren nachzuweisen sind.

Es war zu erwarten, dass die Anwesenheit der Salze eine Änderung in der Einwirkung des Wassers hervorbringen wird. Die einen Salze befördern die Zersetzung, die anderen hemmen sie sogar, die anderen wiederum wirken lösend ein. Es fällt gleich auf, dass die Lösungen von alkalisch reagirenden Salzen eine Zersetzung des Eisenphosphates in viel grösserem Grade bewirken als das reine Wasser und dass diese zersetzende Einwirkung mit der alkalischen Natur der betreffenden Salze zu wachsen scheint. An diese Salze muss man auch die Sulfate der Alkalien anreihen, welche, wenn auch in sehr kleinem Grade, dennoch in einer, besonders in der Wärme nachweisbarer Menge die zersetzende Wirkung des Wassers verstärken. Dass diese zersetzende Wirkung des Wassers, welche auf der Ausscheidung von Eisenhydroxyd beruht, durch den alkalischen Charakter der Salze bewirkt wird, und nicht eine specielle Eigenschaft zum Beispiel kohlensaurer Salze ist, beweist am besten die Einwirkung von essigsaurem Natron, welchem eine ziemlich starke alkalische Restenergie zugeschrieben werden muss.

Den schlagendsten Beweis für die Richtigkeit dieser Erklärung gibt die Einwirkung des Dinatriumphosphates auf normales Eisenphosphat. Das Dinatriumphosphat besitzt bekanntlich einen alkalischen Charakter, der sogar so stark auftritt, dass das Salz das rothe Lackmuspapier bläut. Wird nun Eisenphosphat mit einer nicht zu verdünnten Dinatriumphosphatlösung gekocht, so bemerkt man schon nach einigen Minuten das Braunwerden des ersteren, welches theilweise und in der Art zersetzt wird, dass das Product relativ viel weniger Phosphorsäure enthält als der ursprüngliche Körper.

0·2254 *g* des im Versuch Nr. 2 beschriebenen Eisenphosphates eine Stunde lang mit 80 cm^3 einer $2^0/_0$ igen wässerigen

Lösung von Na_2HPO_4 gekocht, gaben ein Product, welches, mit Wasser dreimal rasch ausgewaschen, analysirt wurde.

0·0717*g* schwach geglühter Substanz gaben 0·0441 $Mg_2P_2O_7$ und 0·0411 Fe_2O_3.

In 100 Theilen:

		Ursprüngliche Zusammensetzung
PO_4	52·57	60·37
Fe	40·02	39·01

Das Filtrat von dem Einwirkungsproduct enthielt nur minimale Spuren von dem Eisen.

Dieselbe Menge des Eisenphosphates mit reinem Wasser eine Stunde lang gekocht, gab ein Filtrat, in welchem nur 3·41% PO_4 gefunden wurde.

Eine andere Probe von Eisenphosphat wurde mit 5%iger Lösung von Na_2HPO_4 zwei Stunden lang gekocht und das Product mittelst Aufschlämmung mit heissem Wasser fünfmal gewaschen.

0·0379*g* der schwach geglühten Substanz gaben 0·0255*g* FeO_3 oder

in 100 Theilen:

Fe...........47·23,

während der höchste Procentgehalt an Eisen, welcher durch zehnmaliges Auswaschen mit heissem Wasser erreicht wurde (Versuch Nr. 4), 42·61% betragen hat.

Je stärker alkalisch der Körper ist, welcher auf Eisenphosphat einwirkt, desto mehr Phosphorsäure wird demselben entzogen. Es erklärt sich dadurch die stark zersetzende Einwirkung der Kalilauge, des Ammoniaks, sogar des Calciumhydroxydes, welches letztere, in einer seiner alkalischen Energie entsprechenden Menge zugesetzt, die ganze Phosphorsäure dem Eisenphosphat entzieht.

Was andere Salze, wie zum Beispiel Chloride der Alkalien, anbelangt, so lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob und

in welcher Richtung ihre Einwirkung erfolgt. Die Unterschiede in den Versuchszahlen liegen in den Grenzen der Versuchsfehler. Die Resultate der Einwirkung bei höherer Temperatur erlauben anzunehmen, dass die Chloride der Alkalien die zersetzende Wirkung des Wassers unterdrücken, und es ist vielleicht möglich, dass diese Salze, ihrem schwach sauren Charakter entsprechend mehr lösend auf das Eisenphosphat einwirken. Die Begründung dessen können wir in dem Verhalten des Eisenchlorides finden. Wie bekannt löst dieses saure Chlorid das Eisenphosphat in ziemlich grosser Menge auf, indem es im Gegensatz zum Dinatriumphosphat dem Eisenphosphat das Eisenoxyd entzieht.

In Betreff der Huminsäuren hat es sich herausgestellt, dass dieselben lösend auf das Eisenphosphat einwirken; dass jedoch der grössere Theil der Phosphorsäure, die in Lösung geht, durch die zersetzende Wirkung des Lösungsmittels ausgeschieden wird.

Fasst man die erhaltenen Resultate zusammen, so lässt sich manche Frage mit einiger Bestimmtheit beantworten. Die wichtigste, aus praktischer Rücksicht, wäre die Frage, ob sich die Phosphorsäure in einem an Eisenoxyd reichen Boden als Nährstoff für die Pflanzen verwerthen lässt und ob wir in dem sauren Wurzelsecret der Pflanzen den einzigen Factor einer Nutzbarmachung der an Eisen gebundenen Phosphorsäure suchen müssen.

Über Euxanthonsäure und Euxanthon

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit habe ich[1] gezeigt, dass in gewisser Beziehung eine Ähnlichkeit im Verhalten des Euxanthons und der Quercetinderivate besteht insoferne, als beide gelbe in Kali unlösliche Alkylderivate liefern, welche noch eine Acetylgruppe aufnehmen können, wobei sie weisse Acetylalkylderivate bilden. Weiterhin ist es mir gelungen, zwei isomere Monoäthyleuxanthone darzustellen, welche sich von einander sehr wesentlich unterscheiden. Das Eine ist gelb und in Kalilauge unlöslich, während das Andere in rein weissen Krystallen erhalten wird und schon in verdünnter Kalilauge sich ganz leicht löst. Mit Rücksicht auf diese Analogie hätte man an eine ähnliche Constitution beider Körperclassen denken können, wenn sie sich nicht in Bezug auf die Einwirkung von Kalilauge so verschieden verhalten würden. Quercetin und seine Derivate zersetzen sich mit Kali sehr leicht, während sich das Euxanthon und dessen Äthylderivat gegen dieses Agens sehr resistent erwiesen haben. Der Gedanke, dass die Euxanthonsäure in dieser Richtung sich vielleicht dem Quercetin ähnlicher verhalten würde, lag nach den Angaben v. Baeyer's[2] sehr nahe, und ich habe daher schon damals ein eingehenderes Studium der Euxanthonsäure und deren Alkylderivate in Aussicht gestellt. Meine diesbezüglichen Versuche in Verbindung mit einigen

[1] Monatshefte für Chemie XII, 161.
[2] Ann. Chem. Pharm. CLV, 159.

neuen Beobachtungen über die Euxanthonäther will ich im Folgenden kurz mittheilen.

Bei der Darstellung der Euxanthonsäure habe ich mich an die Vorschriften Graebe's[1] gehalten und kann ich denselben nichts hinzufügen. Ich habe die Kalischmelze mit gutem Erfolg auch in der Silberschale vornehmen können, wobei ich nur die Vorsicht gebraucht habe, die Schale im Ölbad zu erhitzen und die Temperatur desselben auf 260—280° zu erhalten. In beiden Fällen erhielt ich eine ganz gute Ausbeute an Euxanthonsäure welche sich nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser als vollkommen rein erwies.

Acetyleuxanthonsäure.

Bevor ich zum Studium der Alkylderivate schreiten konnte, musste durch die Acetylirung der Beweis erbracht werden, dass in der That in der Euxanthonsäure vier Hydroxyle enthalten sind. Obwohl nämlich die Euxanthonsäure allgemein als ein Tetraoxybenzophenon angesehen wird, ist doch ausser der Bleiverbindung ein stricter experimenteller Beweis hiefür in der Literatur nicht zu finden. Es muss allerdings zugegeben werden, dass diese Constitution mit Rücksicht auf die Beziehungen zum Euxanthon sehr grosse Wahrscheinlichkeit für sich hatte. Trotzdem glaubte ich mich von der Existenz der vier Hydroxyle überzeugen zu müssen, zumal es für mich auch von Interesse war zu erfahren, ob auch hier die Wandlung von gelb in weiss beim Acetyliren statt hat.

Euxanthonsäure wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und das Reactionsproduct mit Wasser ausgefällt. Aus Alkohol umkrystallisirt, scheidet sich die Substanz in Form weisser Blättchen aus, welche den constanten Schmelzpunkt 118—119° (uncorr.) besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

0·2313 *g* Substanz gaben 0·5190 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

---

[1] Ann. Chem. Pharm. CCLVI, 300.



In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_6(OC_2H_3O)_4O$
C	61·21	60·87
H	4·60	4·34

Die Verseifung mit Schwefelsäure nach Liebermann geht hier nicht so glatt vor sich wie bei den Quercetinderivaten und beim Euxanthon selbst. Fürs Erste ist die wiedergewonnene Substanz nicht mehr Euxanthonsäure, sondern es entsteht dabei durch Abspaltung von Wasser Euxanthon. Weiterhin ist das Filtrat, selbst wenn man nur gleiche Volumina conc. Schwefelsäure und Wasser anwendet, immer etwas gelblich gefärbt. Doch habe ich mich durch Versuche bei der Euxanthonsäure selbst überzeugen können, dass man 98·9% der Euxanthonsäure als Euxanthon wieder gewinnen kann.

Die Verseifung ergab folgendes Resultat

I. 3·810 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 2·0758 *g* Euxanthon.

II. 2·750 *g* » » » » 1·4872 *g* »

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet
Euxanthon	54·48	54·07	55·07

Dass sich in der That Euxanthon gebildet hat, beweist folgende Elementaranalyse, welche direct mit der wieder gewonnenen Substanz ohne jede Reinigung vorgenommen wurde.

0·3006 *g* Substanz gaben 0·7516 *g* Kohlensäure und 0·0936 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$C_{13}H_8O_4$
C........	68·19	68·42
H........	3·45	3·50

Die Acetylverbindung stimmt also in ihrer Zusammensetzung vollkommen mit der üblichen Anschauung über die Constitution der Euxanthonsäure überein. Ausserdem muss constatirt werden dass die Eigenschaft, farblose Acetylderivate zu liefern, beim Übergang des Euxanthons zu Euxanthonsäure nicht verloren geht.

Verhält sich die Euxanthonsäure bis hieher dem Euxanthon ganz ähnlich, so ist dies beim Alkyliren nicht mehr der Fall. Bei der Euxanthonsäure konnte ich nämlich trotz eifrigen Bemühens nur den vollkommen äthylirten weissen, in Kali unlöslichen Äther erhalten, obwohl allerdings sehr viele Anzeichen dafür vorhanden sind, dass auch hier ein gelber in Kali unlöslicher Äther sich bildet, aber in so geringer Menge, dass ich ihn bis jetzt nicht darstellen konnte. Überhaupt ist die Ausbeute an Äther viel schlechter als wie beim Euxanthon, was sehr begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass die Euxanthonsäure in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird. Bei der Darstellung der

Tetraäthyleuxanthonsäure

verfährt man am besten so, dass man zuerst weniger Kali und Jodäthyl zusetzt als theoretisch erforderlich wäre. Erst wenn die erste Reaction vorüber ist, wird ein Überschuss von Kali und Jodäthyl angewendet. Die wenn auch nur theilweise äthylirte Euxanthonsäure ist nämlich gegen Luft viel weniger empfindlich als die Euxanthonsäure. Äthyleuxanthonsäure ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser Blättchen oder platter Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 93—95 besitzen. Ich will nur bemerken, dass es schwierig ist, dieses Derivat rein weiss zu erhalten und dass dieser Umstand dahin zu deuten ist, dass immer geringe Mengen eines in Kali unlöslichen gelben Äthers vorhanden sind.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat

I. 0·3275 *g* Substanz gaben 0·8462 *g* Kohlensäure und 0·2154 *g* Wasser.
II. 0·1204 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·3186 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{13}H_6O(OC_2H_5)_4$
C	70·47	—	70·39
H	7·31	—	7·26
C_2H_5O	—	50·71	50·28

Der Umstand, dass man bei der Euxanthonsäure nur die weissen, vollkommen alkylirten Äther erhalten kann, wäre kein Hinderniss gegen die Annahme einer gleichen Structur in der Euxanthon- und Quercetingruppe. Haben wir doch im Fisetin, welches gewiss zum Quercetin in naher Beziehung steht, einen Körper kennen gelernt, welcher sich genau so verhält wie die Euxanthonsäure. Auch dort konnte ich bisher nur die weissen, vollkommen alkylirten Derivate erhalten, und ich habe schon damals bemerkt, dass ich darin nur einen graduellen, keinen principiellen Unterschied sehen kann. Ganz anders verhält es sich mit Bezug auf die Zersetzlichkeit mit Kali. Alle von mir bis jetzt untersuchten Abkömmlinge des Quercetins zersetzen sich mit wässerigem oder alkoholischem Kali sowohl als solche als wie in ihren Alkylderivaten in dem Sinne, dass sich ein Phenol und eine Oxysäure, respective deren Alkylderivate bilden. Diese Spaltung beim Euxanthon nachzuweisen ist mir nicht gelungen, weil sich dasselbe mit Kali nur in der Schmelze zersetzt und sonst gegen dieses Agens als sehr resistent erwies. An der Euxanthonsäure beobachtet v. Baeyer,[1] dass sie sich in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft oxydirt, und so konnte ich denn hoffen, vielleicht hier ans Ziel zu gelangen. So sehr ich nun Baeyers Angaben bestätigen kann, so muss ich doch bemerken, dass der Mechanismus dieser Reaction ein sehr complexer zu sein scheint und dass sie keineswegs in dem von mir erwarteten Sinne vor sich geht. Was nun weiters die Tetraäthyleuxanthonsäure betrifft, so wirkt alkoholisches Kali bei Wasserbad-Temperatur gar nicht ein und auch im Rohr bei 150—160° geht die Reaction nicht im Sinne der Zersetzung in ein Phenol und eine Oxysäure vor sich.

Hierin muss man einen principiellen Unterschied im Verhalten beider Körperclassen erblicken, einen Unterschied, der wohl in der verschiedenen Structur seinen Grund haben muss. Der Säurerest in den Quercetinen muss offenbar viel loser an das Phenol gebunden sein als im Euxanthon, etwa durch Vermittlung eines Sauerstoffatoms, während im Euxanthon der Kohlenstoff das Bindemittel abgibt. Trotzdem wäre es, wie ich

[1] L. c.

glaube, übereilt, nunmehr jede Analogie und Verwandtschaft beider Körperclassen leugnen zu wollen. Der Farbenumschlag bei der Ersetzung aller Hydroxylwasserstoffe, die merkwürdig verschiedenartige Function der Hydroxylwasserstoffe sind Umstände, die ihren Grund in einer wenigstens theilweise ähnlichen Constitution haben müssen. Diesen Gegenstand, welchen ich in meiner ersten Abhandlung über das Euxanthon näher erörtert habe, will ich hier nicht weiter berühren und nur hervorheben, dass zu den Körpern, welche sich ähnlich verhalten, nach meiner jetzigen Erfahrung ausser dem Fluoresceïn und dem Galleïn auch das Aurin und die Rosolsäure gehören.

Verbindungen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Die Auffassung des Euxanthons als eines Derivates des Diphenylenketonoxyd stimmt mit allen bisher bekannt gewordenen Thatsachen so gut überein, dass sie wohl allgemein gebilligt wird. Ein Umstand ziemlich schwer wiegender Natur lässt sich aber dagegen anführen, indem nämlich Spiegler[1] nachgewiesen hat, dass sich Euxanthon weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin verbindet. Das Gleiche gilt aber auch vom Xanthon, dem Diphenylenketonoxyd selbst, und es müsste, wie dies auch von Spiegler geschehen ist, zugleich mit der Formel des Euxanthons auch die des Xanthons selbst modificirt werden. Ohne mich in die Details dieser interessanten Arbeit zu verlieren, möchte ich nur bemerken, dass Spiegler die Isonitrosoverbindung des *p*-Dioxybenzophenons dargestellt und damit den Nachweis geliefert hat, dass die Gegenwart weiterer Sauerstoffatome für die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffs gegen Hydroxylamin belanglos ist. Allerdings, bemerkt Spiegler selbst, hat man es im Dioxybenzophenon mit Hydroxylsauerstoff zu thun, während im Diphenylenketonoxyd der Sauerstoff mit beiden Valenzen an Phenylengruppen gebunden ist. Dieser Unterschied scheint nun aber in dieser Beziehung sehr massgebend zu sein, denn die

[1] Monatshefte für Chemie V, 195.



Euxanthonsäure, Tetraoxybenzophenon, reagirt noch immer mit Hydroxylamin. Dabei tritt noch eine sehr interessante Complication ein, indem nämlich die Reaction unter Austritt von zwei Molecülen Wasser vor sich geht, so dass das resultirende Oxim vom Euxanthon derivirt. Diese Reaction wird ganz begreiflich und erklärlich wenn man bedenkt, dass schon Baeyer[1] die leichte Überführbarkeit der Euxanthonsäure in Euxanthon durch eine wässigere Ammoniaklösung constatirt hat.

Die Darstellung dieses Oxims geschah auf gewöhnliche Weise mittelst eines Überschusses von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung.

Das Oxim ist in Wasser fast unlöslich, krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt unter vorhergehender schwacher Bräunung bei 233—235°, also fast bei der gleichen Temperatur wie das Euxanthon selbst. Ob hier nicht vielleicht eine Zersetzung vorliegt, muss ich dahin gestellt sein lassen.

Ich habe diese Verbindung zweimal dargestellt und ausserdem jedesmal durch verschiedene Proceduren gereinigt. Sie wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, während bei der zweiten Darstellung als Lösungsmittel Eisessig gewählt wurde. In beiden Fällen konnte ich dieselben Eigenschaften constatiren und auch die Elementaranalyse zeigte, dass dieselbe Substanz vorlag.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Darstellung *A*.

I. 0·2435 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5718 *g* Kohlensäure und 0·0796 *g* Wasser.

II. 0·2364 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 22 *cc* Stickstoff bei 20° und 748·4 *mm*

Darstellung *B*.

III. 0·2346 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5493 *g* Kohlensäure und 0·0781 *g* Wasser.

---

1 L. c.

In 100 Theilen:

	Gefunden			$C_{13}H_9NO_4$	$C_{13}H_{11}NO_5$
	I	II	III		
C........	64·04	—	63·84	64·20	59·77
H........	3·63	—	3·70	3·70	4·20
N........	—	5 67		5·76	5·36

Aus Mangel an Substanz habe ich es unterlassen, aus dieser Verbindung das Euxanthon zu regeneriren. Es würde übrigens dieser Überführung mit Rücksicht auf den leichten Übergang der Euxanthonsäure in Euxanthon gar keine Beweiskraft innewohnen.

Auch mit Phenylhydrazin reagirt die Euxanthonsäure unter Bildung einer Verbindung, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 203—205 krystallisirt. Leider ist es mir nicht möglich gewesen, bei der Analyse dieser Substanz halbwegs constante Werthe zu erhalten. Es hat den Anschein, als ob sich die Substanz unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs beim Umkrystallisiren verändern würde. Ich musste mich daher damit begnügen, die Anwesenheit eines stickstoffhaltigen Derivates zu constatiren, und muss auch die Frage offen lassen, ob nicht auch hier ein Euxanthonderivat vorliegt. Die Zahlen, die ich erhielt, lagen innerhalb folgender Grenzen:

		Berechnet für $C_{19}H_{16}O_4N_2$	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_3N_2$
C........	64·9—66·3	67·8	71·76
H........	4·7— 5·3	4·7	4·40
N........	7·7— 8·0	8·3	8·8

Mit diesen Versuchen war das Ziel, welches ich mir beim Studium der Euxanthonsäure gestellt hatte erreicht, und ich habe mich nun den isomeren Monoäthyleuxanthonen zugewandt, in der Hoffnung, vielleicht die eigentliche Ursache dieser merkwürdigen Isomerie aufklären zu können. Ausserdem war zumal das weisse Monoäthyleuxanthon noch nicht genügend studirt, und zwar ganz besonders in Bezug auf seine Zugehörigkeit zum Euxanthon überhaupt. Dass alle diese Verbindungen in der That vom Euxanthon deriviren, konnte ich sehr leicht

nachweisen, indem ich vom Euxanthon ausgehend durch eine Reihe von Operationen alle diese Verbindungen darstellte, um dann schliesslich zum Euxanthon wieder zurück zu gelangen. Euxanthon wurde in Diäthyleuxanthon und letzteres mit Schwefelsäure in das weisse Monoäthyleuxanthon umgewandelt. Weiterhin wurde aus dem weissen Monoäthylderivat wieder Diäthyleuxanthon dargestellt und dieses mit alkoholischem Kali zum gelben in Kalilauge unlöslichen Monoäthyleuxanthon verseift. Letzteres wurde endlich wieder in Euxanthon zurückverwandelt.

Mit einem kleinen Theil des weissen Monoäthyleuxanthons habe ich die Darstellung des Acetylderivates versucht, um auch hier den exacten Nachweis der Anwesenheit einer Hydroxylgruppe zu erbringen.

Acetylmonoäthyleuxanthon.

Auf gewöhnliche Weise dargestellt ist dasselbe in kaltem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in Form weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 164—166° besitzen.

1·1478 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben mit Schwefelsäure nach Liebermann verseift 0·9817 *g* wiedergewonnenes, bei 223—224° schmelzendes weisses Monoäthyleuxanthon.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O$
$C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$	85·55	85·90

Nach meiner mit aller nöthigen Reserve aufgestellten Hypothese sollte das Euxanthon in zwei Formen existiren, und zwar:

$$\text{I}\quad \underset{|\;|}{COH}\langle{}^{C_6H_3OH}_{C_6H_3}\rangle O \;\;(\text{O zwischen COH und } C_6H_3) \qquad \text{oder} \qquad \text{II}\quad CO\langle{}^{C_6H_3OH}_{C_6H_3OH}\rangle O$$

Die Form I wäre die labile, während die Form II die stabile darstellen würde. Indem ich nun weiterhin die Stabilisirung der labilen Form I durch den Eintritt von Alkyl supponirte, hielt ich die Ableitung der beiden isomeren Monoalkyläther von diesen beiden Formen nicht für unmöglich. Für diese Anschauungsweise spricht bisher nur der Umstand, dass sich das eine Hydroxyl im Euxanthon, wie ein phenolartiges, das andere aber wie ein alkoholisches verhält. Um noch einen neuen Beweis dafür zu gewinnen, habe ich das Verhalten der beiden Äther gegen Phenylhydrazin untersucht, obwohl der Erfolg a priori sehr zweifelhaft war, da ja Euxanthon selbst, welches in der stabilen Ketonform existiren muss, mit Phenylhydrazin keine Verbindung liefert. In der That hat nun auch in beiden Fällen der Versuch ein negatives Resultat ergeben. Weder der gelbe noch der weisse Äther liefert eine Phenylhydrazinverbindung. So sehr nun aber auch ein positives Ergebniss für meine Erklärung beweisend wäre, so wenig kann dieses negative Resultat dagegen sprechen, da sich in der Literatur zahlreiche Beispiele finden lassen von Körpern mit ausgesprochenem Ketoncharakter, welche weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin in Verbindung treten.

Zum Schlusse muss ich noch auf meine erste Abhandlung über das Euxanthon zurückkommen, da sich die Ursache des Gegensatzes meiner Beobachtungen mit jenen von Graebe und Ebrard inzwischen aufklären liess. Meine Behauptung, dass die genannten Forscher nur Diäthyleuxanthon erhalten haben, ist nämlich nicht ganz zutreffend. In der Abhandlung von Graebe und Ebrard findet sich eine kurze Bemerkung, dass unreines Product Zahlen zwischen Mono- und Diäthyleuxanthon lieferte. Diese Bemerkung habe ich zwar nicht übersehen, aber ihr nicht genügende Bedeutung beigelegt. Und sie gewinnt umsomehr an Bedeutung, als mir Herr Prof. Graebe gütigst mittheilte, dass zur Reindarstellung des Diäthyleuxanthons in der That ein sehr häufiges Umkrystallisiren aus Chloroform nothwendig

war. So ist denn der Widerspruch dieser Beobachtungen vollkommen aufgeklärt. In beiden Fällen waren Gemische vorhanden, und während ich mit Alkohol aus diesem Gemisch das Monoäthyleuxanthon rein darstellen konnte, gelang es Graebe und Ebrard, daraus mit Chloroform das Diäthylderivat rein zu isoliren. Ich habe es übrigens schon in der ersten Abhandlung vermuthungsweise ausgesprochen, dass die genannten Autoren wahrscheinlich das Monoäthyleuxanthon beim Umkrystallisiren aus Chloroform in die Mutterlaugen bekommen haben.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Euxanthonsäure betreffend möchte ich noch bemerken, dass auch die Möglichkeit einer Condensation des Hydroxyls in der Oximgruppe mit einem der Kernhydroxyle berücksichtigt werden muss. In dieser Richtung behalte ich mir das Studium des Oxims noch vor.

Notiz über Fluorescin, Galleïn und Aurin

von

Dr. J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Bildung farbloser Acetylderivate aus Quercetin, Äthylquercetin u. s. w. lässt es als möglich erscheinen, dass diese ungefärbten Verbindungen nicht Acetylderivate der ursprünglichen Farbstoffe, sondern von Körpern sind, die zu diesen in demselben Verhältnisse stehen wie bei den anderen Classen von Farbstoffen die Leukoverbindungen zu ihren Muttersubstanzen. Eine solche Möglichkeit ist schon desshalb nicht ganz ausgeschlossen, als nach Graebe und Caro[1] Rosolsäure mit Acetanhydrid — allerdings erst bei 160—200° im Rohr — in Acetylleukorosolsäure übergeht. Der Übergang dieser Verbindungen in ihre Leukoformen lässt sich bei dem hohen Moleculargewicht dieser Körper aus den Ergebnissen der Elementaranalyse nicht ableiten, und so musste ich denn vorerst nach analogen Fällen suchen.

Mit Rücksicht auf die vielen Beziehungen der Quercetingruppe zu den Phtaleïnen, die ich seinerzeit[2] schon anzuführen Gelegenheit hatte, wird es begreiflich erscheinen, dass mir die fast gleichen, von Baeyer angegebenen Schmelzpunkte des Acetylphenolphtaleïns (143°) und Acetylphenolphtalins (146°) aufgefallen sind. Vorläufige Versuche zeigten ausserdem, dass die Schmelzpunkte des Acetylfluoresceïns [200—201° (Baeyer 200°)] und des Acetylfluorescins (200—202°) wieder fast bei derselben Temperatur liegen. Ich vermuthete daher begreiflicher-

[1] Ann. Chem. Pharm. 179, S. 198.

[2] Monatshefte für Chemie XII, S. 161.

weise, dass auch Phenolphtaleïn und Fluoresceïn bei der Einwirkung von Essiganhydrid nicht bloss acetylirt, sondern auch reducirt würden, so dass die entstehenden Essigester mit dem Acetylphtalin, respective Acetylfluorescin identisch wären.

Diese meine Vermuthung hat sich bei eingehender Untersuchung nicht bestätigt. Hingegen haben sich einige andere, vielleicht mittheilenswerthe Beobachtungen ergeben, über welche ich im Folgenden berichten will. Daran schliessen sich noch einige Bemerkungen über Galleïn und Hydrogalleïn, sowie über Acetylaurin, deren Untersuchung von denselben Gesichtspunkten aus unternommen wurden.

Das Fluorescin beschreibt v. Baeyer[1] als Syrup, der nach dem Abdestilliren des Äthers zurückbleibt. Wenn man aber diesen Syrup mit Eisessig anrührt, so erhält man das Fluorescin in schönen weissen Nadeln, welche sich sowohl feucht als trocken an der Luft gelblich färben. Das Fluorescin schmilzt, so lange es noch ganz weiss ist, constant bei 125 bis 127°. Je öfter man dasselbe aus Eisessig umkrystallisirt, desto mehr tritt die gelbe Färbung auf, und desto geringer ist der bei dieser Temperatur schmelzende Antheil. Doch war nach sechsmaligem Umkrysrallisiren noch immer ein ganz deutliches theilweises Schmelzen bei 125—130° zu beobachten.

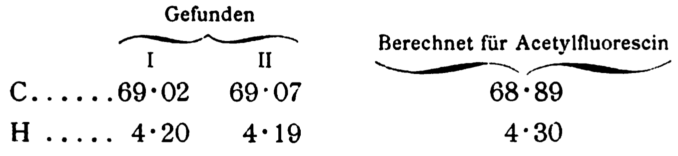
Zum Behufe der Acetylirung wurde der Syrup mittelst Essigsäure zu einem Krystallbrei angerührt, und dieser sofort auf eine Thonplatte gestrichen. Nach einigen Minuten wurde die Substanz, welche ganz rein weiss war und den Schmelzpunkt 125—127° besass, direct in Essigsäureanhydrid eingetragen und damit am Rückflusskühler unter Zugabe von Natriumacetat gekocht. Das so erhaltene Acetylfluorescin zeigte aus Alkohol umkrystallisirt das gleiche Aussehen wie das entsprechende Derivat des Fluoresceïns. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 200—202° (uncorr.).

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·3182 *g* Substanz gaben 0·8053 *g* Kohlensäure und 0·1204 *g* Wasser.
II. 0·2546 *g* Substanz gaben 0·6448 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

[1] Ann. Chem. Pharm. 183, S. 26.

In 100 Theilen:



	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für Acetylfluorescin
C......	69·02	69·07	68·89
H.....	4·20	4·19	4·30

Die Analyse konnte selbstverständlich die Frage nach der Identität oder Verschiedenheit beider Substanzen nicht beantworten, und sie wurde überhaupt nur ausgeführt, weil diese Verbindung bisher noch nicht dargestellt und analysirt wurde. Trotz dem gleichen Aussehen und der identischen Schmelztemperatur konnte ich die Verschiedenheit beider Körper sehr leicht durch einen einfachen Versuch constatiren. Übergiesst man Acetylfluoresceïn mit einem verdünnten Alkali, so löst sich dasselbe nur insoweit auf, als es sich verseift. Noch nach Stunden lässt sich durch Filtriren das ungelöste Acetylfluoresceïn wieder gewinnen. Acetylfluorescin hingegen löst sich sehr leicht in verdünnten Alkalien in der Kälte, und wenn man rasch ansäuert, kann dasselbe noch unverseift mit dem Schmelzpunkte 200—202° erhalten werden. Diese Eigenschaften beider Körper sind selbstverständliche Consequenzen ihrer Constitution und gerade desshalb hat wohl Baeyer es unterlassen, dieses Verhalten beim Acetylphenolphtaleïn, beziehungsweise Acetylphenolphtalin hervorzuheben. In der That findet aber das Gleiche bei Phenolphtaleïn, respective Phenolphtalin statt.

Ich habe auch mit Erfolg die Äthylester des Phenolphtalins und des Fluorescins darzustellen versucht. Das Phenolphtalin, respective das Fluorescin wurden in Alkohol gelöst, der Alkohol mit Salzsäure gesättigt und dann im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wurde der

Phenolphtalinäthylester

aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Dabei fällt derselbe zuerst ölig aus und erstarrt dann zu langen glatten Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 150—152° uncorr. besitzen.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Daten.

I. 0·2301 *g* Substanz gaben 0·6392 *g* Kohlensäure und 0·1147 *g* Wasser.

II. 0·3677 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung nach Zeisel 0·2388 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C......	75·76	—	75·86
H......	5·54	—	5·74
C_2H_5O..	—	12·45	12·9

Beim Trocknen färbt sich die Substanz etwas gelblich, wird aber trotzdem gewichtsconstant.

In verdünntem Alkali löst sich dieser Ester schon in der Kälte und durch Ansäuern kann man die unverseifte Substanz wieder gewinnen.

Fluorescinäthylester.

Derselbe wurde genau so dargestellt wie der Ester des Phenolphtalins. Die mit Wasser ausgefällte Verbindung wurde aus Eisessig umkrystallisirt, wobei die Verbindung in langen Nadeln erhalten wird, welche den Schmelzpunkt 195—196° besitzen und sich äusserst leicht an der Luft gelblich färben.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

0·3106 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·1960 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C_2H_5O..	12·10	12·4

Bekanntlich hat Buchka[1] beim Galleïn zwischen demselben und dem Gallin noch ein Zwischenproduct, das Hydrogalleïn, constatirt. Vom Acetylgallin constatirt er selbst, dass es noch eine Säure sei und das Gallin würde daher in dem Verhältnisse zum Galleïn stehen, wie Fluorescin zum Fluoresceïn. Hydrogalleïn soll hingegen dasselbe Acetylderivat liefern wie Galleïn selbst, woraus dann der Schluss gezogen wird, dass im

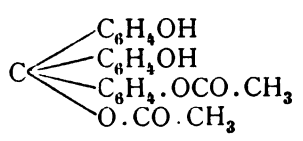
[1] Ann. Chem. Pharm. 209, S. 261.

Galleïn noch ausserdem zwei Chinonsauerstoffe vorhanden sind. Bei der Wichtigkeit dieser Beobachtung für die Constitution des Galleïns und mit Rücksicht auf den Umstand, dass Buchka das Verhalten beider Acetylproducte gegen verdünnte Alkalien nicht beschreibt, glaubte ich den Versuch wiederholen zu müssen, da ja hier ein ähnlicher Fall vorliegen kann, wie ich ihn oben beim Fluorescin beschrieben habe.

Galleïn wurde aus dem käuflichen Präparat mit Hilfe der Acetylverbindung rein dargestellt. Acetylgalleïn erhielt ich beim Umkrystallisiren aus Benzol in weissen Blättchen oder platten Nadeln vom Schmelzpunkt 234—237. Der Schmelzpunkt ist aber nicht sehr genau, weil schon früher eine schwache Zersetzung unter Rothfärbung wahrnehmbar ist. Buchka gibt den Schmelzpunkt bei 247—248° an und diese Differenz hat mich zur Wiederholung dieser Darstellung bewogen. Ich fand dabei wieder den früheren Schmelzpunkt 236—237°. Aus diesem Acetylproduct wurde durch Verseifung wieder Galleïn dargestellt und dieses mit Kalilauge und Zinkstaub ganz nach der Vorschrift von Buchka ohne jede Erwärmung reducirt. Das so erhaltene Reductionsproduct hatte zwar das Aussehen und die Eigenschaften des Hydrogalleïns, allein es lieferte beim Acetyliren kein Acetylgalleïn, sondern eine Substanz, welche beim Umkrystallisiren aus Benzol constant bei 210—213° schmolz. Ausserdem unterschied sie sich vom Acetylgalleïn schon dadurch, dass sie in Kalilauge ohne jede Verseifung löslich war, was natürlich beim Acetylgalleïn nicht der Fall ist. Es lag also hier das Tetraacetylgallin vor, welches nach Buchka bei 220° schmelzen soll. Auch hier ist eine kleine Differenz in den Schmelzpunktsangaben, und ich bemerke daher, dass der Naphtalinpunkt meines Thermometers bei 219° lag. Der Reductionsversuch wurde mit der grössten Vorsicht unter Vermeidung jeder Erwärmung wiederholt und zwar so, dass die ganze Reaction in einer Viertelstunde zu Ende war und erhielt ich wieder das bereits erwähnte bei 211—213° schmelzende Tetraacetylgallin. Buchka scheint nach seiner Beschreibung eine grössere Menge des Hydrogalleïns in der Hand gehabt zu haben, und es können daher meine beiden negativen Befunde vorläufig die Existenz desselben nicht in Frage stellen. Allerdings

glaube ich, dass die Darstellung des Hydrogalleïns nicht so einfach ist, wie sie Buchka beschreibt und dass noch andere Vorsichtsmassregeln nothwendig sind, die der genannte Autor entweder nur unbewusst eingehalten oder in seiner Arbeit zu erwähnen vergessen hat. Ebenso halte ich es vorläufig nicht für ausgeschlossen, dass die Identität der Acetylproducte des Galleïns und Hydrogalleïns nur auf Grund der Schmelzpunkte ausgesprochen wurde, während sie sich in Bezug auf die Löslichkeit in Alkalien von einander so unterscheiden können, wie Acetylfluoresceïn von Acetylfluorescin.

Zum Schlusse möchte ich noch erwähnen, dass mir auch das Acetylaurin und die Acetylrosolsäure einer neueren gründlichen Bearbeitung werth erschien. Es scheinen hier ganz besondere Verhältnisse obzuwalten. Caro und Graebe[1] haben zuerst beobachtet, dass sich zu Aurin Essigsäureanhydrid addirt unter Bildung eines Körpers, dem sie folgende Constitution



zuschreiben. Diese Constitution wird durch die leichte Überführbarkeit in Aurin begründet und ausserdem erwähnen die genannten Forscher, dass Rosolsäure sich ähnlich verhält. Dale und Schorlemmer[2] haben diese Substanz nachher dargestellt und scheinen derselben die gleiche Constitution zuzuschreiben wie Caro und Graebe, obwohl ihre Elementaranalysen mit der obigen Formel nicht sehr gut stimmen. Endlich hat auch Zulkowsky[3] das Acetylaurin in Händen gehabt und die von ihm gefundenen Zahlen stimmen mit denen von Caro und Graebe ganz gut überein.

Dass hier in der That eine Addition von Essigsäureanhydrid stattfindet, ist nach den vorliegenden Daten zweifellos.

---

[1] Berl. Ber. XI, 1122.

[2] Ann. Chem. Pharm., Bd. 196, S. 84.

[3] Ann. Chem. Pharm., Bd. 194, S. 131.

Andererseits schien es mir höchst merkwürdig, dass diese Addition stattfinden soll, ohne dass die vorhandenen Hydroxylwasserstoffe gleichzeitig acetylirt werden. Vorläufige Versuche mit dem Acetylaurin zeigten mir, dass dem Acetylaurin jedenfalls eine andere Constitution zukommen dürfte, als die bisher angenommene. Theilweise habe ich diese Versuche mit einem mir gütigst vom Herrn Professor Graebe überlassenen Aurin ausgeführt, für dessen Überlassung ich ihm hier meinen besten Dank abstatte.

Meine diesbezüglichen Versuche will ich noch nicht mittheilen, da sie nicht genügend weit gediehen sind. Ich werde aber, sobald ich die zu einer ausführlichen Untersuchung dieser Körper nothwendige Menge Aurins und Rosolsäure dargestellt habe, darauf zurückkommen, und möchte nur die Herren Fachgenossen hiemit ersucht haben, mir dieses Arbeitsgebiet vorläufig überlassen zu wollen.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XIV. SITZUNG VOM 17. JUNI 1892.

Der Vorsitzende gibt Nachricht von dem am 31. Mai l. J. zu Klosterneuburg erfolgten Ableben des seitherigen inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, des Herrn Hofrathes Dr. Theodor Meynert, Professor der Psychiatrie an der k. k. Universität in Wien.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die erschienenen Hefte I—II (Jänner und Februar 1892) des 101. Bandes der Abtheilungen I und III der Sitzungsberichte, ferner das Heft IV (April 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das k. k. Ministerium des Innern übermittelt die von der niederösterreichischen Statthalterei vorgelegten Tabellen über die in der Winterperiode 1891/92 am Donaustrome im Gebiete des Kronlandes Niederösterreich und am Wiener Donaucanale stattgehabten Eisverhältnisse.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt in Prag dankt für die Zuerkennung des Ig. L. Lieben'schen Preises, und die Herren Professoren Dr. Ig. Klemenčič in Graz und Dr. Ernst Lecher in Innsbruck danken für den ihnen zu gleichen Theilen zuerkannten A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner übergibt eine für die Denkschriften bestimmte Abhandlung ichthyologischen Inhaltes unter dem Titel: »Über einige neue und seltene Fischarten in den Sammlungen des k. k. naturhistorischen Hofmuseums«.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über den grössten gemeinschaftlichen Theiler«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel in Wien übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Studien über stickstofffreie aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren« (II. Mittheilung), von Prof. H. Weidel und J. Hoff.
2. »Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure«, von Prof. H. Weidel und Dr. E. Hoppe.

Das c. M. Herr Hofrath E. Ludwig übersendet eine Abhandlung des Herrn Prof. F. Emich in Graz: »Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur« (II. Mittheilung).

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Zur Elasticität der Gase«, von P. Carl Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. »Die gegenseitigen Beziehungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der chemischen Elemente und Verbindungen«, von Prof. Herm. Fritz am Polytechnicum in Zürich.
3. »Über adjungirte lineare Differentialgleichungen«, von Prof. Dr. Georg Pick an der k. k. deutschen Universität in Prag.
4. »Über ein einfaches Hydrodensimeter«, von Prof. Dr. Alois Handl an der k. k. Universität in Czernowitz.

Ferner überreicht der Secretär den von den Professoren J. Luksch und J. Wolf an der k. und k. Marineakademie in Fiume vorgelegten vollständigen Bericht über die an Bord S. M.

Schiff »Pola« in den Jahren 1890 und 1891 durchgeführten physikalischen Untersuchungen im östlichen Mittelmeer.

Das w. M. Herr Prof. Friedrich Brauer bespricht die von Macquart aufgestellte Tachinarien-Gattung *Pachystylum* und weist nach, dass dieselbe wahrscheinlich identisch mit der von ihm und Herrn J. v. Bergenstamm in den Denkschriften beschriebenen Gattung *Chaetomera* sei.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine Abhandlung: »Über Darstellung von Crotonaldehyd«.

Ferner überreicht Herr Prof. Lieben folgende zwei Abhandlungen:

1. »Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen«, Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz von Prof. Dr. R. Přibram und C. Glücksmann.
2. »Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd«, von W. R. Orndorff und S. B. Newburg aus Ithaka, U. S. of America.

Von Herrn Dr. C. Diener, welcher im Auftrage der akademischen Boué-Commission eine geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya angetreten hat, wird ein Schreiben ddo. Almora (Kumaon), 23. Mai l. J. vorgelegt.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Fletcher, L., The optical indicatrix and the transmission of light in crystals. London, 1892, 8⁰.

Haeckel, Ernst, Anthropogenie oder Entwickelungsgeschichte des Menschen. Keimes- und Stammes-Geschichte. I. Theil. Keimesgeschichte oder Ontogenie; II. Theil. Stammesgeschichte oder Phylogenie. (Mit 20 Tafeln, 440 Textfiguren und 52 genetischen Tafeln.) Leipzig, 1891; 8⁰.

Spezia, Georgio, Sull'origine del solfo nei giacimenti solfiferi della Sicilia.

Siemens, Werner, Wissenschaftliche und technische Arbeiten. I. Band. Wissenschaftliche Abhandlungen und Vorträge. (Mit dem Bildnisse des Verfassers und 41 Abbildungen im Texte.) II. Band. Technische Arbeiten. (Mit 204 Textfiguren.) Berlin, 1891; 8°.

Preisaufgabe

für den von **A. Freiherrn v. Baumgartner** gestifteten Preis.

(Ausgeschrieben am 30. Mai 1886; erneuert am 30. Mai 1889 und am 30. Mai 1892.)

Die mathem.-naturw. Classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften hat in ihrer ausserordentlichen Sitzung vom 27. Mai 1892 beschlossen, für den A. Freiherr v. Baumgartner'schen Preis folgende Aufgabe abermals zu erneuern.

Der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und chemischer Constitution ist an einer möglichst grossen Reihe von Körpern in ähnlicher Weise zu untersuchen, wie dies Landoldt in Bezug auf Refraction und chemische Constitution ausgeführt hat; hiebei ist wo möglich nicht nur der unmittelbar sichtbare Theil des Spectrums, sondern das **ganze** Spectrum zu berücksichtigen.

Der Einsendungstermin der Concurrenzschriften ist der 31. December 1895; die Zuerkennung des Preises von 1000 fl. ö. W. findet eventuell in der feierlichen Sitzung des Jahres 1896 statt.

XV. SITZUNG VOM 23. JUNI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III (März 1892) des 101. Bandes, Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das k. und k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt mit, dass den Wünschen der kaiserlichen Akademie hinsichtlich der während der diesjährigen Expedition S. M. Schiffes »Pola« einzuhaltenden Route, der durchzuführenden Arbeiten und des herzustellenden Einvernehmens zwischen dem Leiter des wissenschaftlichen Stabes und dem Schiffs-Commando zu ertheilenden Instruction Rechnung getragen werden wird, und dass mit Hinblick auf die während der Campagne zu lösenden Aufgaben, die Entfernung und Ausdehnung des Arbeitsfeldes einerseits und auf die vorgeschrittene Jahreszeit anderseits, die Maximaldauer der diesjährigen Expedition mit zehn Wochen festgesetzt wurde.

Der Secretär legt eine eingesendete Abhandlung des Dr. Gustav Jäger in Wien vor, betitelt: »Zur Theorie der Flüssigkeiten«, mit dem Ersuchen des Verfassers um deren Aufnahme in die Sitzungsberichte.

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn Max Müller in Wien vor, welches angeblich folgende Manuscripte enthält:

1. »Project für Lenkbarmachung des Luftschiffes mit vermindertem Kraftbedürfniss bis zu 90%, benannt ‚Bugspriet-Luftschiff‘.«

2. »Zusammenstellung eines Flugapparates ohne Gasballon, ebenfalls mit Kraftverminderung bis zu 80 %.«

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Archives de Sciences Biologiques, publiées par l'Institut Imp. de Médecine Expérimentale à St. Pétersbourg. Tome I. N° 1 et 2. St. Pétersbourg, 1892; 4°.

Über die Darstellung von Aldol und Crotonaldehyd

von

W. R. Orndorff und **S. B. Newbury.**

In diesem Journal vom November 1891 (S. 543) erschien eine Arbeit von Herrn Haubner, worin der Herr Verfasser erwähnt, dass er Crotonaldehyd nach der von Einem von uns beschriebenen[1] Methode dargestellt habe, aber mit wenig befriedigendem Resultate, da die Ausbeute nur 13% des angewandten Aldehyds betrug. Der Verfasser meint ferner, dass dieser Erfolg vielleicht davon herrühre, dass unsere Arbeit, worin alle nöthigen Vorsichtsmassregeln angegeben sind, ihm nicht zugänglich war. Weitere Erfahrung in dem Gebrauche dieser Methode hat uns nun gezeigt, dass sie beiweitem die bequemste Darstellungsweise des Crotonaldehyds ist, dass aber, um eine gute Ausbeute zu erhalten, die angegebenen Vorsichtsmassregeln ziemlich genau befolgt werden müssen. Es erschien uns daher zweckmässig, unsere Methode in diesen Berichten vollständig zu beschreiben.

Aldehyd, vom Siedepunkt 21°, wird durch Kochen von Paraldehyd mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure dargestellt; um Spuren von unzersetztem Paraldehyd zu entfernen, wird der Dampf durch ein langes, mit Glasperlen gefülltes Hempelrohr geführt.

200 *g* Aldehyd werden bis 0° abgekühlt und vorsichtig in kleinen Portionen in 200 *g* Wasser von 0° eingetragen. Die Temperatur darf nicht 5° übersteigen, sonst geht Aldehyd verloren und die Ausbeute an Aldol und Crotonaldehyd wird verringert.

[1] Amer. Chem. Journal, 1890, S. 524.

Sobald die Mischung wieder auf 0° abgekühlt ist, setzt man in kleinen Portionen 10*g* trockenes, gepulvertes Kaliumcarbonat zu, dabei Sorge tragend, dass nicht die geringste Erwärmung stattfindet. Ist das Kaliumcarbonat gelöst, so entfernt man die Flasche von dem Eiswasser und lässt sie ruhig 12—18 Stunden in Wasser von der Zimmertemperatur an einem kühlen Orte stehen. Eine Temperatur von etwa 10° ist am vortheilhaftesten. Die Einwirkung ist beendet, wenn die Lösung etwas syrupartig geworden ist und eine schwach gelbliche Farbe angenommen hat. Jetzt giesst man die Lösung in einen 1 *l*-Scheidetrichter und schüttelt längere Zeit mit dem gleichen Volumen Äther. Die wässerige Lösung wird von dem Äther getrennt und wieder mit dem halben Volumen Äther ausgezogen. Schliesslich wird die wässerige Lösung mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt und wieder mit der Hälfte ihres Volumens Äther ausgezogen, um die letzten Reste des Aldols zu gewinnen. Die ätherischen Lösungen werden dann vereinigt und der Äther auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand besteht hauptsächlich aus Aldol, enthält aber beträchtliche Mengen von Äther, Aldehyd, Paraldehyd und Wasser. Die Menge des Rückstandes beträgt etwa 90% des angewendeten Aldehyds.

Will man reines Aldol gewinnen, so hat man diesen Rückstand nur bei vermindertem Drucke zu destilliren. Ist die Temperatur bei der Einwirkung des Kaliumcarbonats auf dem Aldehyd nicht zu hoch gestiegen, so erhält man bei dieser Destillation fast keine höheren Condensationsproducte. Bei einem Versuche erhielten wir aus 100*g* Aldehyd 50*g* Aldol, vom Siedepunkt 90—110° unter einem Drucke von 40 ***mm***.

Um Crotonaldehyd darzustellen, braucht man nur den Rückstand von der Ätherextraction durch Destillation unter gewöhnlichem Drucke zu zersetzen. Diese Operation muss aber sogleich unternommen werden, da das Aldol beim Stehen in polymere Modificationen (Paraldol) übergeht, woraus beim Destilliren bedeutende Mengen von harzartigen Producten gebildet werden, neben einer geringeren Ausbeute an Crotonaldehyd. Die Destillation geschieht über freiem Feuer, mit Hilfe eines kurzen, mit Glasperlen gefüllten Hempelrohrs. Das

Thermometer sollte eine Temperatur von nicht über 100° zeigen, sonst destillirt etwas unzersetztes Aldol über. In der Vorlage sammeln sich Crotonaldehyd und Wasser, die sich in zwei Schichten trennen, während eine kleine Menge von Harz in dem Destillationskolben zurückbleibt. Dem Destillat setzt man Chlorcalcium zu, bis das vorhandene Wasser damit gesättigt wird, giesst das Ganze in einen Scheidetrichter und schüttelt, um Wasser und Aldol möglichst vollständig zu entfernen. Die wässerige Lösung wird dann von dem Crotonaldehyd getrennt, und letzteres durch Kochen mit Chlorcalcium am Rückflusskühler entwässert. Das Crotonaldehyd wird schliesslich gereinigt durch fractionirte Destillation aus einem Destillirkolben, dessen Hals mit Glasperlen gefüllt ist.

Aus 200*g* Aldehyd wird regelmässig 48—50*g* reines Crotonaldehyd vom Siedepunkt 104—105° erhalten, oder etwa 30% der theoretischen Ausbeute. Die ganze Operation ist leicht auszuführen und braucht nur wenig Zeit.

Über Darstellung von Crotonaldehyd

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

Die vorstehende Mittheilung von Orndorff und Newbury veranlasst mich die Darstellungsmethode des Crotonaldehydes, die seit einer Reihe von Jahren in meinem Laboratorium in Gebrauch steht, kurz zu beschreiben. Dieselbe ist auf meine alten Beobachtungen über Einwirkung von Salzlösungen auf Aldehyd gegründet, die mich 1860 zur Entdeckung des heute als Crotonaldehyd bezeichneten Körpers geführt haben, und ist gelegentlich der häufigen Bereitungen des Crotonaldehydes, die im hiesigen Laboratorium von mir und Anderen vorgenommen wurden, insbesondere durch Versuche von Fossek, weiter ausgebildet worden.

Als condensirendes Agens wird eine circa 28-procentige wässerige Lösung von essigsaurem Natrium benützt, die mit Acetaldehyd in horizontal gelegten zugeschmolzenen Röhren erhitzt wird. Auf 10 cm^3 Salzlösung kommen 50 cm^3 Aldehyd; doch ist dies Verhältniss nicht von grosser Bedeutung, so dass annähernd dieselbe Wirkung, wenn auch etwas langsamer, durch Anwendung von bloss 5 cm^3 Salzlösung auf 50 cm^3 Aldehyd erreicht werden kann.

Von massgebender Bedeutung für den Verlauf der Reaction und die zu erhaltende Ausbeute ist dagegen die Temperatur, der die Röhren ausgesetzt werden, und zwar hat sich 97° als die günstigste Temperatur erwiesen. Kleine Schwankungen etwa von 95° bis höchstens 100° sind zulässig. Wenn die Temperatur aber auch nur wenige Grade über 100° steigt, so wird die Ausbeute an Crotonaldehyd wesentlich verringert,

indem höhere Condensationsproducte entstehen. Bei niedrigerer Temperatur dagegen bleibt sehr viel Acetaldehyd unverändert, und wenn dieser auch wiedergewonnen und neuerlicher Condensation unterworfen werden kann, so geht doch auf diese Art viel Zeit verloren. Übrigens lässt sich auch bei Einhaltung der günstigsten Bedingungen, sobald man eben der reichlichen Bildung höherer Condensationsproducte aus dem Weg gehen will, nicht vermeiden, dass etwa 30—33% des angewandten Aldehyds der Condensation entgehen.

Wenn man den abgekühlten Aldehyd in die mit Natriumacetatlösung beschickten Röhren giesst, so bildet er zuerst eine aufschwimmende Schicht. Beim Umschütteln nach dem Zuschmelzen tritt vollständige Mischung ein, während Krystalle von Natriumacetat herausfallen. Erhitzt man dann im horizontalen Luftbade, so bilden sich wieder zwei Schichten und das ausgeschiedene Salz geht in Lösung. Während der Dauer des Erhitzens nimmt die obere Schicht ziemlich erheblich an Volum ab, während die untere Schicht etwas zunimmt. Die gesammte Flüssigkeit in der Röhre erleidet eine Contraction auf etwa $^7/_8$ des ursprünglichen Volums. Die Reaction kann als beendet gelten, wenn keine erhebliche Volumänderung mehr erfolgt, was nach etwa 36-stündigem Erhitzen der Fall ist. Die obere Schicht zeigt bei Einhaltung der richtigen Temperatur einen Stich ins Gelbe, während sie bei zu niedriger Temperatur farblos, bei zu hoher gelb ist, und zwar umso dunkler gelb, je höher die Temperatur war und je mehr höhere Condensationsproducte infolgedessen entstanden sind.

Nach beendetem Erhitzen wird der Inhalt sämmtlicher erhitzter Röhren in einen Kolben überleert und aus dem Wasserbade abdestillirt, das Destillat einer neuerlichen Destillation aus dem Wasserbade unterworfen, die beiden Rückstände vereint und mit Hilfe von Wasserdampf destillirt, so lang noch Öl übergeht. Aus dem mit dem Öl übergehenden Wasser kann durch wiederholte Destillation noch Öl, das darin gelöst ist, ausgezogen werden.

Auf diese Weise wird das ursprüngliche Rohproduct in drei Theile gespalten: einen Theil, der aus dem Wasserbade abdestillirt ist und lediglich aus Acetaldehyd besteht (von

100 Theilen in Arbeit genommenen Aldehyds werden etwa 30—33 Theile zurückgewonnen, die wieder verarbeitet werden können), — einen Theil, der mit Wasserdampf abdestillirt ist (etwa 42 Theile von 100 Theilen Aldehyd), — endlich einen kleinen mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheil, der aus einem dicklichen Öl und zum kleinen Theil auch aus einer in Wasser löslichen Substanz besteht.

Das mit Wasserdampf abdestillirte Öl besteht etwa zur Hälfte aus Crotonaldehyd, der durch fractionirte Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre daraus gewonnen werden kann. Die andere Hälfte besteht aus höheren Condensationsproducten, Wasser und etwas Acetaldehyd. Bei der fractionirten Destillation ist es räthlich, um Zersetzung der höher siedenden Condensationsproducte hintanzuhalten, die Temperatur nicht über 130° steigen zu lassen, und wenn diese Grenze erreicht ist, die Destillation im Vacuum fortzusetzen.

Da von 100 Theilen in der beschriebenen Weise verarbeiteten Acetaldehydes 30 Theile zurückgewonnen werden, so haben 70 Theile Aldehyd 42 Theile mit Wasserdampf abdestillirtes Öl, in dem 21 Theile Crotonaldehyd enthalten sind, geliefert. Die Ausbeute an Crotonaldehyd beträgt daher 30% vom Acetaldehyd oder über 37% von der theoretischen Ausbeute.

Studien über stickstofffreie, aus den Pyridincarbonsäuren entstehende Säuren

(II. Mittheilung)

von

Prof. **H. Weidel** und **J. Hoff.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Die Cinchomeronsäure ($C_7H_5NO_4$) wird, wie dies seinerzeit nachgewiesen wurde, durch die Einwirkung von Natriumamalgam in die stickstofffreie Cinchonsäure[1] verwandelt.

Die Constitution dieser Säure konnte indess nicht festgestellt werden, da die Beobachtung, dass bei hoher Temperatur ein Zerfall derselben in Kohlensäure, Wasser und Pyrocinchonsäure-Anhydrid (Dimethylmaleïnsäureanhydrid $C_6H_6O_3$) eintritt, nicht ausreichend war, um eine Formel zu begründen.

Inzwischen hat die Untersuchung[2] der stickstofffreien, aus den Pyridinmonocarbonsäuren entstehenden Producte ergeben, dass diese, abgesehen von den intermediär gebildeten Verbindungen, dadurch aus letzteren hervorgehen, dass Wasserstoffaufnahme erfolgt und der Complex $-CH=N-CH=$ endlich in $-CO-O-CH_2-$ umgewandelt wird und so δ-Oxylactonsäuren, beziehungsweise δ-Oxy-Dicarbonsäuren entstehen. Demzufolge bildet sich, wie gezeigt wurde, aus der Picolinsäure die δ-Oxy-*n*-Adipinsäure, aus der Nicotinsäure eine δ-Oxy-α-Methylglutar-, aus der Isonicotinsäure eine δ-Oxy-Äthylbernsteinsäure.

---

[1] Sitzber. d. kais. Akad. d. Wissench. 1874, 1879 und Monatshefte für Chemie 1882, 603.

[2] Monatshefte für Chemie 11, 501.

Da nun die Cinchonsäure auf dieselbe Art aus der Cinchomeronsäure gebildet wird, so war a priori anzunehmen, dass sie ebenfalls als Lactonsäure aufzufassen ist, welche, je nachdem die Bildung der CO-Gruppe an der α- oder α¹-Stelle erfolgt, die durch die folgenden Schemata ausgedrückte Constitution besitzt:

```
         C—COOH                  CH—COOH                   C—COOH
  HC //\ C—COOH          H2C /\ CH—COOH          H2C /\ CH—COOH
     |    ||                 |   |                   |   |
(α') HC \\/ CH (α)         CO \/ CH2               H2C \/ CO
         N                    O                        O
  Cinchomeronsäure
```

Diese Formeln können auch in nachstehender Weise geschrieben werden:

```
COOH (2)                         COOH (2)
 |                                |
CH—CH2—CO (1)                    CH—CO—O (1)
        |                         |      |
CH — CH2 — O                     CH—CH2—CH2
 |                                |
COOH (3)                         COOH (3)
     I.                               II.
```

Nach der Formel I würde die Cinchonsäure als α-β-γ-Butenyl-δ-Oxy-Tricarbonsäure-δ-Lacton, nach II als α-α-β-Butenyl-δ-Oxy-Tricarbonsäure-δ-Lacton zu betrachten sein.

Die Untersuchung, deren Resultate wir im Folgenden mittheilen wollen, hat ergeben, dass die Constitution der Cinchonsäure durch die Formel I ausgedrückt wird, und haben zur Annahme dieser die folgenden Thatsachen geführt.

Die Cinchonsäure tritt in der Regel als zweibasische Säure auf und liefert durch Absättigung mit Carbonaten Salze, die nach der Formel $C_7H_6Me_2O_6$ zusammengesetzt sind; diese Salze gehen bei anhaltender Einwirkung von Hydroxyden allmälig in Verbindungen von der Zusammensetzung $C_7H_7Me_3O_7$ über. Ebenso wird durch Ätherification ein Cinchonsäureester ($C_7H_8O_6(C_2H_5)_2$) gewonnen, der zwei Äthylgruppen enthält und bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid ein Chlorproduct bildet, das durch Zersetzung mit Alkohol in den Monochloräther einer Tricarbonsäure übergeht.

Ist die Cinchonsäure schon durch diese Eigenschaften als Lactonsäure charakterisirt, so wird dies noch weiter bestätigt durch das Verhalten derselben gegen Jodwasserstoff, wodurch die Bildung einer Tricarbonsäure stattfindet, deren Constitution den Formeln I und II entsprechend durch die folgenden Schemata ausgedrückt werden könnte:

I′	II′
COOH (2)	COOH (2)
$CH-CH_2-COOH$ (1)	$CH-COOH$ (1)
$CH-CH_3$	$CH-CH_2-CH_3$
COOH (3)	COOH (3)

Diese Säure wäre demnach als α-β-γ- oder als α-α-β-Butenyltricarbonsäure aufzufassen.

Die besprochenen Reactionen reichen nicht aus, um eine Entscheidung über die Zulässigkeit der einen oder anderen Formel zu treffen, dieselbe kann aber auf Grund der Zersetzungen, welche die Tricarbonsäure und die Cinchonsäure erfahren, vorgenommen werden.

Beide Säuren spalten nämlich leicht Kohlensäure ab und bilden Producte von bekannter Constitution.

Eine nach der Formel I constituirte Cinchonsäure wird durch Abspaltung von Kohlensäure bei gleichzeitiger Aufnahme von Wasserstoff genau so wie die Tricarbonsäure I′ folgende Dicarbonsäuren bilden können, und zwar:

Durch Abspaltung der mit (1) bezeichneten COOH-Gruppe: s. Dimethylbernsteinsäure,

durch Abspaltung der mit (2) bezeichneten COOH-Gruppe: α Methylglutarsäure,

durch Abspaltung der mit (3) bezeichneten COOH-Gruppe: Äthylbernsteinsäure,

während nach den Formeln II und II′

durch Abspaltung der mit (2) bezeichneten COOH-Gruppe: *n*-Propylmalonsäure,

durch Abspaltung der mit (1) und (3) bezeichneten COOH-Gruppe: Äthylbernsteinsäure entstehen müsste.

Thatsächlich wird durch Erhitzen der Tricarbonsäure α-Methylglutarsäure gebildet, weiters entsteht durch Destillation der Cinchonsäure Dimethylmaleïnsäureanhydrid, welches durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Dimethylbernsteinsäure übergeführt werden kann; endlich wird bei Behandlung der Cinchonsäure mit Natriumäthylat δ-Oxyäthylbernsteinsäure erzeugt, die in geeigneter Weise reducirt Äthylbernsteinsäure liefert.

Da nun einerseits aus der Cinchonsäure die nach der Formel I zu erwartenden Producte wirklich erhalten werden, anderseits die lactonartige Natur durch die Basicitätsverhältnisse und durch die Zusammensetzung der Äther nachgewiesen ist, so erscheint die Formel I vollkommen begründet und ist die Cinchonsäure als α-β-γ-Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure-δ-Lacton zu betrachten.

Diese Auffassung findet noch eine weitere Stütze durch das Ergebniss der Oxydation. Die Cinchonsäure müsste hiebei eine nach der Formel

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CH—CH_2—COOH \\ | \\ CH—COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

zusammengesetzte Tetracarbonsäure (Allylentetracarbonsäure) liefern, welche mit der bekannten Isallylentetracarbonsäure[1] isomer sein müsste. Von dieser Säure ist bekannt, dass sie ziemlich leicht Kohlensäure abgibt und Säuren von niederer Basicität bildet. Wir haben auch die Tetracarbonsäure nicht erhalten können, sondern haben Glutarsäure, welche offenbar durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Tetracarbonsäure hervorgegangen ist, gewonnen. Die Entstehung der Glutarsäure beweist die δ-Stellung der OH-Gruppe umsomehr, als Fittig und Messerschmidt[2] nachgewiesen haben, dass das Lacton

[1] Bischoff, Annal. d. Chem. u. Pharm. 214, 66.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 208, 99.

der γ-Oxy-Valeriansäure (Valerolacton) bei der Oxydation Bernsteinsäure bildet.

Wir wollen nun die Versuche, die uns zu den mitgetheilten Resultaten führten, im Nachstehenden mittheilen.

Darstellung der Cinchonsäure.

Das seinerzeit für die Cinchonsäure gegebene Bereitungsverfahren haben wir nach den Erfahrungen, die bei der Untersuchung der Pyridinmonocarbonsäuren gemacht wurden, derart verbessert, dass nun nahezu quantitative Ausbeuten erzielt werden. Am vortheilhaftesten erscheint es, je 50 *g* Cinchomeronsäure in Arbeit zu nehmen; dieselben werden in 1·5 *l* Wasser vertheilt und durch Zugabe von 32 *g* Natriumcarbonat gelöst. Die Lösung wird bis zum Sieden erhitzt und so lange mit Natriumamalgam (4%) behandelt, bis die sich bald einstellende Ammoniakentwicklung beendet und die anfänglich eintretende Gelbfärbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Hierauf wird mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und abgedampft; sowie die Ausscheidung von Natriumsulfat beginnt, werden in die Flüssigkeit noch 28 *g* Schwefelsäure eingegeben, welche zur Zersetzung des cinchonsauren Natrons erforderlich sind. Nun wird am Wasserbade bis zur Trockene abgedampft. Der Salzrückstand mit 96% Alkohol bis zur vollständigen Erschöpfung extrahirt. Nach dem Abdestilliren desselben hinterbleibt ein schwach braungelb gefärbter Syrup, der behufs Entfernung der letzten Spuren von Natriumsulfat in Ätheralkohol (1 : 1) gelöst wird. Der syrupöse Rückstand, der nach dem Abdunsten dieses Lösungsmittels nunmehr resultirt, wird im Vacuum bei 100° C. getrocknet und hierauf esterificirt. Die Darstellung des Äthers haben wir mit Hilfe von Schwefelsäure vorgenommen und haben die getrocknete Rohsäure in einer gleichen Gewichtsmenge von absolutem Alkohol gelöst, mit der doppelten Quantität concentrirter Schwefelsäure vermischt und während 1½ Stunden am Wasserbade erhitzt. Die erkaltete Reactionsmasse wurde mit circa 400 *g* Eis vermischt und mit Äther ausgeschüttelt. Derselbe nimmt den Cinchonsäureester leicht auf und hinterlässt ihn als licht bräunlichgelb gefärbte

syrupöse Flüssigkeit, die selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist.

Der Ester wurde nun in Wasser (3 *l*) eingetragen und mit Ätzbaryt, der allmälig zugegeben wird, so lange am Rückflusskühler im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit eine bleibende alkalische Reaction zeigte. Schon während der Behandlung mit Ätzbaryt fällt aus der Lösung ein kreidiges, undeutlich krystallinisches, schwer lösliches Barytsalz aus, dessen Menge beim Abkühlen wesentlich zunimmt. Das schwer lösliche Salz (*A*) wird von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, welche behufs Entfernung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure behandelt und dann eingeengt wird. Während des Concentrirens scheidet sich noch eine erhebliche Menge der Verbindung (*A*) aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden kann. In der Lösung verbleibt eine zweite Baryumverbindung (*B*).

Die mit (*A*) bezeichnete Partie ist cinchonsaures Baryum, welches behufs Gewinnung der Säure in Wasser vertheilt und mit Schwefelsäure in der Hitze zersetzt wird. Im Filtrat vom Baryumsulfat wird durch Eintragen von Bleicarbonat der Überschuss der Schwefelsäure entfernt. Nach dem Zersetzen des löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff erhält man eine nahezu farblose Flüssigkeit, die, hinreichend eingedampft, schon nach kurzer Zeit bei ruhigem Stehen eine reichliche Ausscheidung von völlig reiner Cinchonsäure gibt. Durch öfteres Umkrystallisiren der Cinchonsäure aus Wasser, eventuell unter Anwendung von Thierkohle, wird die Säure in tadellos reiner Form erhalten.

Die Cinchonsäure bildet farblose, zu harten Krusten verwachsene Krystalldrusen, deren Äusseres lebhaft an Weinsäure erinnert.

In grossen tafelförmigen Krystallen kann sie durch langsames Abdunsten einer verdünnten, wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum gewonnen werden. Die Krystalle erreichen eine beträchtliche Grösse (8—10 *mm* Länge), sind vollkommen durchsichtig, besitzen starken Glasglanz, verändern sich bei längerem Liegen nicht und gehören dem monoklinen System an.

Herr Dr. Hockauf hat die Güte gehabt, die Cinchonsäure im Laboratorium des Herrn Prof. Schrauf einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystalle tafelförmig. Vorhandene Flächen *c* (001), *m* (110), *p* (111). *C*-Fläche quadratisch, tellerförmig vertieft, die reflectirten Signale auf derselben verzogen und verzerrt.

Prismen und Pyramidenfläche lang, schmal, nur abwechselnd gut entwickelt. Zwillinge nach (001) sind beobachtet worden.

Zwei Krystalle wurden gemessen; die nachstehenden Winkelwerthe sind das Mittel aus den Beobachtungen an denselben:

		beobachtet		berechnet	
$a:c$	$= (100):(001) =$	75°	20′	75°	23′
$a:d$	$= (100):(011) =$	—	—	43	32
$a:m_2$	$= (100):(\bar{1}10) =$	135	55	136	1
$a:p$	$= (100):(\bar{2}21) =$	125	44	125	26
$c:m_1$	$= (001):(110) =$	* 79	32	—	—
$c:p$	$= (001):(\bar{2}21) =$	* 73	42	—	—
$c:\delta$	$= (001):(\bar{2}01) =$	—	—	67	34
$p:p_1$	$= (\bar{2}21):(\bar{2}\bar{2}1) =$	—	—	85	20
$m:m_1$	$= (110):(1\bar{1}0) =$	* 87	58	—	—

$$a:b:c = 1:1\cdot036:0\cdot7667$$

$$\eta = 104° \; 37'.$$

Krystalle farblos, durchsichtig, doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung gegen die Kante *c*, *m* 45° circa, liegt also in der Symmetrieebene. Austritt der Axen wurde nicht beobachtet.

Spaltbar nach *a* (100), welche nur als Spaltfläche beobachtet und gemessen wurde.«

Fig. 1.

Die Cinchonsäure ist in kaltem, namentlich aber in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich. In Essigäther sowohl wie in Äther ist sie schwieriger, in Benzol unlöslich. Die wässerige Lösung der Säure zersetzt Carbonate sehr leicht, sie wird durch

Bleiacetat, Silbernitrat und essigsaures Kupfer nicht gefällt. Bleiessig fällt die Lösung weiss, der Niederschlag ist in heissem Wasser theilweise löslich. Der Schmelzpunkt der reinen Cinchonsäure liegt bei 168—169° C. (uncorr.). Sie enthält kein Krystallwasser. Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Säure gab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_7H_8O_6$ gerechneten völlig übereinstimmen.

I. 0·2977*g* Substanz gaben 0·4884*g* Kohlensäure und 0·1175*g* Wasser
II. 0·3103 » » 0 5047 » » 0·1203 »

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_8O_6$
C......	44·74	44·35	44·67
H......	4·38	4·30	4·25

Die Formel der Cinchonsäure, die seinerzeit aus der Zusammensetzung des Baryumsalzes abgeleitet wurde, haben wir durch die Untersuchung einer Anzahl von Salzen, welche auch das lactonartige Verhalten der Säure beweisen, controlirt.

Secundäres Baryumsalz. Trägt man in eine siedend heisse Lösung der Cinchonsäure Baryumcarbonat so lange ein, als dasselbe gelöst wird, so erhält man aus dem farblosen Filtrat feine, seidenglänzende Nadeln der Baryumverbindung, welche zuweilen auch in grösseren Krystallen anschiesst. Das Salz ist in Wasser schwer löslich, enthält Krystallwasser, das erst bei 210° C. völlig entweicht. Die wässerige Lösung der Verbindung reagirt sauer. Eine Baryumbestimmung ergab:

0 8074*g* Substanz gaben 0·5881*g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6BaO_6$
Ba....	42·60	42·40

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass die lufttrockene Verbindung 3. Mol. Wasser enthält.

0·9382*g* Substanz verloren bei 210° C. 0·1308*g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6BaO_6+3H_2O$
H_2O.....	13·90	14·32

Tertiäres Baryumsalz. Wird die wässerige Lösung der vorhin beschriebenen Barytverbindung längere Zeit mit Baryumhydroxyd im Sieden erhalten, so verschwindet vorübergehend die saure Reaction. Selbstverständlich muss die Einwirkung so vorgenommen werden, dass der Zutritt von kohlensäurehältiger Luft ausgeschlossen ist. Sowie die Flüssigkeit bleibend neutrale Reaction angenommen hat, scheiden sich aus derselben kleine, kugelige Aggregate der Baryumverbindung ab. Nach dem Trocknen stellt das Salz eine kreidig weisse Masse dar, die, unter dem Mikroskop betrachtet, als feine Nadeln erscheinen, die zu kugeligen Drusen vereint sind.

Das Salz kann auch gewonnen werden, wenn man die stark verdünnte wässerige Lösung der Cinchonsäure oder des cinchonsauren Barytes mit einem Überschuss von Ätzbaryt durch längere Zeit kocht, dann mit Kohlensäure das nicht verbrauchte Baryumoxyd ausfällt und die Lösung concentrirt, wobei die Ausscheidung des Salzes wieder in den eigenthümlichen kugeligen Massen erfolgt. Die Verbindung ist, einmal krystallisirt, ziemlich schwierig in Wasser löslich. Das tertiäre Baryumsalz enthält Krystallwasser, welches erst über 200° C. vollkommen entweicht.

Die Analyse, die mit der bei 220° zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ausgeführt wurde, ergab Werthe, aus welchen die Formel $Ba_3(C_7H_7O_7)_2$ abgeleitet werden konnte.

I. 0·5206 *g* Substanz gaben 0·3821 *g* Kohlensäure und 0·0809 *g* Wasser.
II. 0·6285 *g* » » 0·5397 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$Ba_3(C_7H_7O_7)_2$
C.....	20·01	—	20·56
H.....	1·72	—	1·70
Ba....	—	50·49	50·30

Das lufttrockene Salz enthält, wie die Krystallwasserbestimmungen zeigen, 3 Mol. Wasser.

0·3442 *g* Substanz verloren bei 220° C. 0·0779 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$Ba_3(C_7H_7O_7)_2+3H_2O$
H_2O....5·79	6·19

Secundäres Calciumsalz. Dasselbe wird in gleicher Weise wie das betreffende Baryumsalz dargestellt. Es bildet kleine, harte, glasglänzende, anscheinend monokline Krystallnadeln, welche sich aus der hinreichend concentrirten Lösung in büschelförmigen Drusen abscheiden. Das Salz ist im warmen Wasser ziemlich leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer. Es enthält 2 Mol. Wasser, die zwischen 190° und 200° C. vollständig entweichen. Die Kalkbestimmung ergab:

0·4127*g* Substanz gaben 0·1030*g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	$C_7H_6CaO_6$
Ca.....17·58	17·69

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4804*g* Substanz verloren bei 200° C. 0·0677*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_7H_6CaO_6 + 2H_2O$
H_2O....14·09	13·74

Tertiäres Calciumsalz. Die Darstellung haben wir in gleicher Art vorgenommen wie die des tertiären Baryumsalzes. Nach dem Ausfällen des Kalküberschusses mit Kohlensäure wird das Filtrat eingedampft, das schliesslich beim Stehen im Exsiccator zu einer durchsichtigen, gummiartigen Masse eintrocknet; es gelingt nicht, die Verbindung im krystallisirten Zustande zu erhalten.

Die Calciumbestimmung, welche in einer bei 190° C. bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe ausgeführt wurde, ergab:

0·5678*g* Substanz gaben 0·1843*g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	$Ca_3(C_7H_7O_7)_2$
Ca.....23·17	22·21

Aus den beiden tertiären Salzen haben wir durch vorsichtiges Ausfällen der Basen mit Schwefelsäure, beziehungsweise mit Oxalsäure die Säure abgeschieden; da wir, die der

Cinchonsäure entsprechende Oxytricarbonsäure zu erhalten hofften, so haben wir die Zersetzung der Salze in der Kälte vorgenommen und die filtrirte Säurelösung bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum abgedampft. Aus der hinreichend concentrirten Flüssigkeit krystallisirt aber nicht die erwartete Säure ($C_7H_{10}O_7$), sondern Cinchonsäure aus. Bei der Zersetzung der tertiären Salze tritt demnach Wasserabspaltung ein und findet Rückbildung der Lactonsäure (Cinchonsäure) statt.

Cinchonsäurediäthylester. Diese Verbindung, deren Darstellung wir früher beschrieben haben, haben wir auch aus reiner Cinchonsäure hergestellt. Nach dem Trocknen im Vacuum bildet der Cinchonsäureester eine nahezu farblose, ölige Flüssigkeit, die einen schwachen obstartigen Geruch besitzt und in kaltem Wasser kaum löslich ist. Beim Erhitzen mit Wasser verflüchtigt sich der Äther zum Theil und wird schliesslich vollkommen zerlegt. Die Verseifung tritt bei Einwirkung verdünnter Alkalien schon in der Kälte ein. Die Verbindung ist, wie schon erwähnt, selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig. Die Analyse ergab:

0·3485*g* Substanz gaben 0·6886*g* Kohlensäure und 0·2155*g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$
C	54·14	54·09
H	6·58	6·55

Der Cinchonsäurediäthylester verwandelt sich im Sinne der folgenden Gleichungen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in ein sehr zersetzliches Chlorproduct, das durch Alkohol den Äther der δ-Chlor-α-β-γ-Butenyltricarbonsäure liefert:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH—CH_2—CO \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH—CH_2—O \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH—CH_2—COCl \\ | \\ CH—CH_2Cl \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + POCl_3$$

Cinchonsäure

$$
\begin{array}{l}
COOC_2H_5 \\
| \\
CH-CH_2-COCl \\
| \\
CH-CH_2Cl \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
+
\begin{array}{l}
C_2H_5 \\
| \\
OH
\end{array}
=
\begin{array}{l}
COOC_2H_5 \\
| \\
CH-CH_2-COOC_2H_5 \\
| \\
CH-CH_2Cl \\
| \\
COOC_2H_5
\end{array}
+ HCl
$$

Zur Darstellung dieser Producte haben wir den Cinchonsäurediäthylester in Phosphoroxychlorid gelöst und dann die berechnete Menge Phosphorpentachlorid eingetragen. Unter schwacher Erwärmung findet die Reaction statt, die durch längeres Erhitzen im Wasserbade zu Ende geführt werden kann. Nach dem Abdunsten des Oxychlorids im Vacuum hinterbleibt das Chlorproduct als bräunlichgelb gefärbte Flüssigkeit, die sowohl beim Erhitzen für sich, als auch durch Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt wird.

Wir haben das Chlorproduct, ohne es erst weiter zu reinigen, direct in absolutem Alkohol eingetragen und die schon bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Umsetzung durch längeres Erwärmen vervollständigt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols wurde der Rückstand in absolutem Äther gelöst und durch Schütteln mit Thierkohle entfärbt. Die Substanz, welche nach dem Abdunsten des Äthers und dem Trocknen im Vacuum bei 100° C. als farblose Flüssigkeit zurückblieb, bildet ein obstartig riechendes Öl, das schwerer als Wasser ist und selbst bei vermindertem Drucke nicht unzersetzt flüchtig ist. Wasser verseift den Äther unter Rückbildung von Cinchonsäure. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den aus der Formel gerechneten vollkommen übereinstimmen.

I. 0·3572 *g* Substanz gaben 0·6646 *g* Kohlensäure und 0·2236 *g* Wasser.
II. 0·5620 *g* » » 0·2513 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_4H_6Cl(COOC_2H_5)_3$
C	50·74	—	50·56
H	6·95	—	6·80
Cl	—	11·06	11·50

Bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholische Lösung der Cinchonsäure wird dieser chlorhältige Ester neben

Cinchonsäurediäthylester in nicht unerheblicher Quantität gebildet, doch kann eine Trennung der beiden Körper infolge ihrer grossen Zersetzlichkeit nicht durchgeführt werden.

In der Erwartung, dass bei Reduction des δ-Chlor-α-β-γ-Butenyltricarbonsäureäthers die Tricarbonsäure entsteht, wurde derselbe mit Zink und Schwefelsäure behandelt, wie dies gelegentlich der Untersuchung des δ-Chlor-α-Methylglutarsäureesters[1] vorgenommen wurde, doch haben wir hier günstige Resultate nicht erzielen können, da offenbar durch die Wirkung des Wassers der grösste Theil desselben in Cinchonsäure umgesetzt wurde.

Die α-β-γ-Butenyltricarbonsäure konnten wir aber durch

Einwirkung von Jodwasserstoff

auf Cinchonsäure gewinnen.

Erhitzt man Cinchonsäure mit der 15—20fachen Menge concentrirter Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) im geschlossenen Rohr während längerer Zeit (4—5 Stunden) auf 170—190° C., so findet Reduction statt. Die entstandenen Producte konnten nach den folgenden Verfahren dargestellt werden.

Der von ausgeschiedenem Jod dunkelbraun gefärbte Röhreninhalt wurde in einer Retorte im Kohlensäurestrom abdestillirt, der Rückstand durch längere Zeit am Wasserbade erhitzt, um die Hauptmenge des noch nicht verflüchtigten Jods zu vertreiben. Da eine Abscheidung der voraussichtlich gebildeten Jod α-β-γ-Butenyltricarbonsäure keine Aussicht auf Erfolg hatte, so wurde der dunkel gefärbte, zähflüssige Abdampfrückstand in Wasser eingetragen, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit Natriumamalgam behandelt, bis die anfänglich tiefbraun gefärbte Lösung vollständig entfärbt war. Die sauere, vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit wurde mit Silbersulfatlösung ausgefällt. Das Filtrat von Jodsilber gibt nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff eine farblose Lösung, die eingedampft und dann mit Äther oftmals ausgeschüttelt werden muss, weil die Tricarbonsäure von diesem Lösungsmittel nur

[1] Monatshefte für Chemie 11, 611.

allmälig aufgenommen wird. Der Äther hinterlässt nach dem Abdunsten eine farblose, syrupöse Flüssigkeit, die schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die wässerige Lösung dieser Rohkrystallisation scheidet beim langsamen Verdampfen zunächst kleine, glasglänzende, farblose, tafelförmige Krystalle (*a*) ab. Die Mutterlauge von diesen erstarrt nach mehrtägigem Stehen zu einen Magma von kleinen, ausserordentlich dünnen Nadeln (*b*), welche in einer geringen Menge einer zähflüssigen Masse eingeschlossen sind.

Die mit (*a*) bezeichnete Substanz kann durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser völlig gereinigt und von constantem, bei 184° C..(uncorr.) liegendem Schmelzpunkt erhalten werden. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht löslich, Benzol hingegen vermag sie nicht aufzunehmen. Die Analyse dieser krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Säure lieferte Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_{10}O_6$ gerechnet werden konnte.

0·2841*g* Substanz gaben 0·4603*g* Kohlensäure und 0·1360*g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{10}O_6$
C	44·18	44·21
H	5·31	5·26

Die angegebene Formel haben wir durch die Untersuchung des Kalksalzes verificirt.

Tertiäres Calciumsalz. Durch Absättigen einer verdünnten heissen wässerigen Lösung der Säure mit Calciumcarbonat wird nach dem Filtriren vom Carbonatüberschuss eine neutral reagirende Flüssigkeit erhalten, die, etwas eingeengt, beim Stehen im Exsiccator kleine, farblose, schwach glänzende, zu harten Krusten verwachsene Krystallnadeln abscheidet, welche in Wasser nicht allzu leicht löslich sind. Das Salz enthält 8 Mol. Wasser, die erst bei 200° C. vollständig ausgetrieben werden können. Die Kalkbestimmung, die mit einer zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe vorgenommen wurde, ergab:

0·3746*g* Substanz gaben 0·1260*g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

	$Ca_3(C_7H_7O_6)_2$
Ca.....24·02	24·29

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·4833 *g* Substanz verloren bei 200° C. 0·1087 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 8H_2O$
H_2O.....22·49	22·57

Aus der früher mit (*b*) bezeichneten Partie konnte durch Umkrystallisiren noch eine kleine Menge der Verbindung (*a*) erhalten werden. Die Lösungen, welche schliesslich keine Tricarbonsäure abscheiden, trocknen zu einem farblosen Syrup ein, der erst nach langer Zeit krystallisirt und endlich erstarrt. Die Ausscheidung besteht aus feinen Nadeln, welche nach dem Absaugen der zähen Mutterlaugen mittelst einer porösen Platte den Schmelzpunkt 132—133° C. zeigten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus Essigäther, der die Substanz leicht aufnimmt, kann eine Reinigung vorgenommen werden. Weil die Wiederabscheidung der Verbindung aus den Lösungen niemals vollkommen und erst erfolgt, sobald dieselben syrupöse Consistenz angenommen haben, so ist das Umkrystallisiren mit grossen Verlusten verbunden. Die gereinigte Substanz stellt eine pulverige, glanzlose, weisse Masse dar, die aus kleinen Krystallnadeln besteht und in Wasser, Äther, Alkohol und Essigäther sehr leicht, in Benzol aber unlöslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 133·5° C. (uncorr.). Eine Verbrennung der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, welche wieder mit den für die Tricarbonsäure ($C_7H_{10}O_7$) gerechneten übereinstimmen (44·27% C und 5·40% H gegen 44·21% C und 5·26% H).

Nach diesen Resultaten entstehen mithin durch Reduction der Cinchonsäure mittelst Jodwasserstoff zwei isomere Tricarbonsäuren, die durch Löslichkeit, Krystallform und Schmelzpunkt scharf von einander verschieden sind. Diese Thatsache lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass die Cinchonsäure ein Gemisch zweier isomerer Säuren ist, die bei der Ein-

wirkung des Jodwasserstoffs zwei isomere Tricarbonsäuren liefern, oder aber muss angenommen werden, dass hier ein Fall von Steroisomerie vorliegt.

Eine Tricarbonsäure von der eingangs angegebenen Constitution kann infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome in vier structurgleichen, geometrisch isomeren Formen vorkommen, wenn von den inactiven Modificationen, die durch Vereinigung der entgegengesetzt activen entstehen, abgesehen wird.

War die Verschiedenheit der beiden bei 184° und 133° C. schmelzenden Säuren durch geometrische Isomerie bedingt, dann war zu erwarten, dass eine Umwandlung der nieder schmelzenden Säure in die höher schmelzende herbeizuführen ist. Die Versuche haben die Richtigkeit dieser Voraussetzung ergeben und damit auch die Annahme, dass die Cinchonsäure ein Gemisch zweier isomerer Körper ist, widerlegt.

Wird die bei 133° C. schmelzende Säure mit concentrirter Salzsäure (bei 0° gesättigt) im verschlossenen Rohre während drei Stunden auf 190° C. erhitzt, so findet in ähnlicher Weise, wie dies Bischoff und Voit[1] gelegentlich der Untersuchung der beiden Dimethylbernsteinsäuren beobachtet haben, Umwandlung statt und wird die bei 184° schmelzende Säure erhalten. Nach beendeter Einwirkung ist der Röhreninhalt schwach gelblich gefärbt, beim Öffnen entweicht mit dem Chlorwasserstoff eine sehr kleine Menge Kohlensäure. Durch Abdampfen der sauren Flüssigkeit im Wasserbade wird eine dickliche Masse erhalten, die nach dem Abkühlen nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die von der Mutterlauge befreiten Krystalle werden in Wasser gelöst, entfärbt mit Thierkohle und scheiden sich aus der concentrirten Lösung in Form kleiner, glasglänzender Krystalltafeln wieder ab, die schon im Äusseren grosse Ähnlichkeit mit der bei 184° schmelzenden Tricarbonsäure zeigen.

Die vermuthete Identität konnte bestätigt werden durch den Schmelzpunkt, der zu 184—185° C. gefunden wurde, und durch die Analyse, welche Zahlen lieferte, die mit den

[1] Berl. Ber. 23, 642.

für die Tricarbonsäure gerechneten vollkommen in Einklang stehen.

0·2777 *g* Substanz gaben 0·4474 *g* Kohlensäure und 0·1333 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{10}O_6$
C	43·93	44·21
H	5·33	5·26

Die Umwandlung der bei 133° C. schmelzenden Säure durch Chlorwasserstoff bei hoher Temperatur scheint eine vollkommene zu sein, denn die Mutterlaugen der bei 184° schmelzenden Säure liefern beim Concentriren noch weitere Mengen dieser Substanz, und nur aus den letzten Partien war ein schwer zum Krystallisiren zu bringendes Product zu erhalten, welches nach den Proben, die wir angestellt haben, vermuthlich als Dicarbonsäure anzusprechen ist. Die Menge derselben war jedoch so gering, dass eine Identificirung unmöglich war. Auch die Quantitäten der beiden Tricarbonsäuren, die uns vorläufig zur Verfügung standen, waren nicht sehr bedeutend, und daher konnten wir zu unserem Bedauern eine eingehende Untersuchung der Säuren nicht vornehmen, behalten uns aber vor, in nächster Zeit über die optischen Verhältnisse derselben, sowie über die Bedingungen, unter welchen die Umwandlung herbeigeführt werden kann, weiter zu berichten.

Die Tricarbonsäure erleidet eine für die Constitution charakteristische Zersetzung, wenn sie der

trockenen Destillation

unterworfen wird, wobei unter Kohlensäureabspaltung hauptsächlich α-Methylglutarsäure gebildet wird. Zur Gewinnung dieses Productes haben wir je 3 *g* der Tricarbonsäure aus kleinen Retorten rasch destillirt.

Bei hinreichend hoher Temperatur findet unter starkem Aufschäumen Zersetzung statt, es destillirt ein hellgelb gefärbtes Öl, dem etwas Wasser beigemischt ist; zum Schlusse entweichen nicht condensirbare weisse Dämpfe. In der Retorte bleibt eine kleine Quantität einer kohligen Masse zurück.

Das Destillat zeigt stark saure Reaction, wird von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur kaum aufgenommen und ist nicht zum Krystallisiren zu bringen gewesen. Wir haben es in Wasser vertheilt und in der Hitze mit Ätzbaryt behandelt; bis auf einen kleinen, aus braunen, schmierigen Producten bestehenden Rest wurde alles gelöst. Die filtrirte Lösung ist dann mit Schwefelsäure, behufs Entfernung des Baryums, gefällt und mit Bleicarbonat neutralisirt worden. Das in Wasser leicht lösliche Bleisalz gibt nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff eine Flüssigkeit, die zur Syrupsdicke eingedampft, beim Stehen nach einigen Tagen eine nicht unerhebliche Menge von Krystallnadeln abschied. Die von der dicken Lauge durch Absaugen befreite Substanz haben wir aus Essigäther, in welchem sie sehr leicht löslich ist, umkrystallisirt. Als das Lösungsmittel abgedunstet war, bildeten sich allmälig kleine, farblose, zu Drusen verwachsene Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 76·3° C. (uncorr.) lag. Dieser Schmelzpunkt änderte sich auch nicht nach dem Umkrystallisiren der Substanz aus anderen Lösungsmitteln. Die Analyse der krystallwasserfreien, im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·2942 *g* Substanz gaben 0·5315 *g* Kohlensäure und 0·1821 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_6H_{10}O_4$
C	49·26	49·31
H	6·87	6·84

Der gefundene Schmelzpunkt (76·3°) gegen 76° C., welcher von Wislicenus und Limpach[1] für die α-Methylglutarsäure ermittelt wurde, sowie die angegebene Analyse beweisen die Identität.

Bei der trockenen Destillation der Tricarbonsäure wird offenbar das Anhydrid der α Methylglutarsäure gebildet, dafür spricht, dass das Destillat in kaltem Wasser kaum löslich, wohl aber von verdünnter Ätzbarytlösung aufgenommen wird, und der Umstand, dass die Abscheidung von α-Methylglutarsäure aus dem Öl nicht erfolgte. Die Ausbeute an dieser Verbindung,

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 192. 134.

neben welcher sich auch kleine Mengen von Dimethylbernsteinsäure gebildet zu haben scheinen, ist nicht sehr gut, denn wir erhielten aus 6*g* Tricarbonsäure nur 0·8*g* reine α-Methylglutarsäure. Das Auftreten derselben als Zersetzungsproduct ist ein sicherer Beweis für die Stellung einer COOH-Gruppe in der Tricarbon-, beziehungsweise in der Cinchonsäure.

Zerfall der Cinchonsäure bei hoher Temperatur.

Obzwar der Eine von uns[1] schon vor längerer Zeit nachgewiesen hat, dass bei der trockenen Destillation der Cinchonsäure Pyrocinchonsäureanhydrid gebildet wird, haben wir diesen Versuch doch mit der reinen Säure und auch mit cinchonsaurem Silber wiederholt und haben dabei in nahezu quantitativer Ausbeute das Pyrocinchonsäureanhydrid erhalten. Es hat sich gegen die damaligen Beobachtungen nur insofern ein Unterschied ergeben, als bei der Destillation das ölige Product, dessen Auftreten neben dem Anhydrid seinerzeit erwähnt wurde, nunmehr nicht oder nur in ganz geringen Mengen gebildet wurde.

Das durch Destillation gewonnene, abgepresste Pyrocinchonsäureanhydrid konnte durch zweimaliges Umkrystallisiren aus absolutem Äther vollkommen rein vom Schmelzpunkt 95° C. (uncorr.) erhalten werden. Wir haben das Anhydrid wie damals mit Natriumamalgam reducirt und dadurch, nach entsprechender Behandlung, die bei 189° C. schmelzende Dimethylbernsteinsäure gewonnen; in den Mutterlaugen dieser Säure war eine zweite Verbindung vorhanden, die passend gereinigt den Schmelzpunkt 122° C. zeigte. Diese zweite Säure, deren Bildung schon früher (l. c.) beobachtet wurde, entsteht auch durch die gleiche Reaction aus dem vorerwähnten öligen Zersetzungsproducte.

Über die Constitution der beiden aus dem Pyrocinchonsäureanhydrid entstehenden Säuren ($C_6H_{10}O_4$) konnte Sicheres nicht ermittelt werden, weil zu jener Zeit noch nicht alle Isomeren der Adipinsäure bekannt und die Eigenschaften einiger derselben ungenau bestimmt waren.

---

[1] Weidel u. v. Schmidt, Berl. Ber. 12. 1151, u. Monatsh. f. Chem. 3. 603.

Inzwischen hat Otto durch seine Untersuchungen mit Bekurts[1] und Rössing[2] gezeigt, dass durch entsprechende Behandlung des Pyrocinchonsäureanhydrids stets zwei Dimethylbernsteinsäuren, die sich durch die verschiedenen Schmelzpunkte von einander unterscheiden, gebildet werden.

Mit diesen Resultaten in völliger Übereinstimmung stehen die Beobachtungen von Bischoff und Voit,[3] welche die Dimethylbernsteinsäure auch in den beiden Modificationen erhielten und die Umwandlung dieser als geometrisch isomer erkannten Säuren vornahmen. Aus dem Anhydrid der bei 120° C. schmelzenden Antidimethylbernsteinsäure haben Bischoff und Voit durch Einwirkung von Salzsäure bei 190° C., die bei 194° C. schmelzende Paradimethylbernsteinsäure erhalten. Diese Angaben können wir vollkommen bestätigen. Als wir unsere bei 123° C. schmelzende Säure in der von Bischoff angegebenen Weise behandelten, erhielten wir die bei 190° C. schmelzende Parasäure in fast quantitativer Menge.

Die Bildung des Pyrocinchonsäureanhydrids, beziehungsweise die der Dimethylbernsteinsäure aus der Cinchonsäure ist nicht nur ein Beweis für die Stellung der CO-O-gruppe, sondern auch ein weiterer Beleg für die lactonartige Natur der Cinchonsäure, da durch Fittig[4] nachgewiesen wurde, dass bei trockener Destillation der Lactonsäuren neben anderen Producten ungesättigte Säuren entstehen.

Die Stellung der dritten COOH-Gruppe ergibt sich durch den Zerfall, welchen die Cinchonsäure bei der

Einwirkung von Natriumäthylat

erleidet. Beim Erhitzen einer alkoholischen Cinchonsäurelösung (1 Mol.) mit Natriumäthylat (1 Mol.) auf 190—200° C. im geschlossenen Rohre findet Kohlensäureabspaltung statt und man erhält δ-Oxyäthylbernsteinsäure, welche, wie gezeigt

---

[1] Berl. Ber. 18. 825 und 847.

[2] » » 20. 2736.

[3] Bischoff, Berl. Ber. 20. 2988. Bischoff und Voit, Berl. Ber. 22. 389 und 23. 639.

[4] Annal d. Chem. und Pharm. 255. 10.

wurde,[1] auch aus Isonicotinsäure durch die Behandlung mit Natriumamalgam hervorgeht. Daneben werden aber auch andere Substanzen allerdings in untergeordneter Menge gebildet, offenbar dadurch, dass unter Austritt von Wasser Condensation oder auch Aufnahme von Äthoxyl stattfindet. Derartige Producte bilden sich, wie Fittig[2] jüngst gezeigt hat, bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Lactone. Wir haben auf eine Untersuchung dieser Nebenproducte nicht eingehen können, da die Menge derselben zu klein war. Die Gewinnung und Trennung der Reactionsproducte haben wir in folgender Weise durchgeführt:

Nach fünfstündigem Erhitzen der Röhren auf die bezeichnete Temperatur, war der Röhreninhalt von hell bräunlichgelber Farbe, beim Öffnen entweicht Kohlensäure. Als der Alkohol verflüchtigt war, wurde die Masse mit Salzsäure angesäuert und dann zur Trockene abgedampft. Aus der rückbleibenden Salzmasse konnten durch Extraction mit Alkohol die organischen Producte gewonnen werden, welche nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels in Form eines schwach gefärbten Syrups hinterblieben. Weil Ausscheidung von Krystallen nicht erfolgte, haben wir mittelst Ätzbaryt die Baryumsalze dargestellt. Dadurch wurde zunächst eine kleine Menge Cinchonsäure, die sich der Zersetzung entzogen hatte, abgetrennt. Die leicht löslichen Baryumverbindungen werden nun in der mehrfach besprochenen Weise mit Schwefelsäure zersetzt, dann mit kohlensaurem Blei behandelt und liefern schliesslich nach dem Zersetzen mit Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen der Flüssigkeit einen Syrup, der nach einiger Zeit eine krystallisirende Verbindung abscheidet, die bei 146° C. (uncorr.) schmilzt und bei höherer Temperatur unzersetzt flüchtig ist. Die Menge, die wir von dieser Substanz erhielten, war so gering, dass nicht einmal eine Analyse ausgeführt werden konnte. Die von diesen Krystallen abgegossene Lauge war innerhalb einiger Wochen nicht zum Krystallisiren zu bringen. Da wir vermutheten, eine Säure vor uns zu haben, welche identisch mit einem der

[1] Monatshefte f. Chem. 11. 517.

[2] Annal d. Chem. u. Pharm. 267. 186.

Spaltungsproducte der Nicotin- oder Isonicotinsäure[1] ist, so haben wir dieselbe direct mit Jodphosphor behandelt.

Durch dieses Reagens erhielten wir eine jodhältige Säure, die aus der Reactionsmasse in der (l. c.) angegebenen Weise gewonnen und gereinigt wurde. Das Product zeigt den Schmelzpunkt 151° C. (uncorr.). Die Jodbestimmung, die wir mit einer wiederholt aus Essigäther umkrystallisirten, im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe vornahmen, ergab:

0·6456*g* Substanz gaben 0·5510*g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	$C_6H_9JO_4$
J.....46·12	46·69

Dieser Jodgehalt, sowie der angegebene Schmelzpunkt wiesen auf die Identität dieses Körpers mit δ-Jodäthylbernsteinsäure hin. In der That konnte durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung aus dieser Substanz Äthylbernsteinsäure gewonnen werden, welche in entsprechender Weise gereinigt, endlich in Form kleiner, farbloser Kryställchen erhalten wurden. Aus Benzol umkrystallisirt hat die Säure den Schmelzpunkt von 97° C. (uncorr.). Dieser Schmelzpunkt, sowie die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz stellen die Identität derselben mit Äthylbernsteinsäure ausser Zweifel.

0·3048*g* Substanz gaben 0·5475*g* Kohlensäure und 0·1890*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$C_6H_{10}O_4$
C.....48·98	49·31
H..... 6·88	6·84

Die Constitution der Cinchonsäure und die der Tricarbonsäure erscheint infolge der beschriebenen Spaltungsweisen, wobei α-Methylglutar-, Äthyl- und Dimethylbernsteinsäure als Endproducte erhalten werden, sichergestellt, da das Auftreten dieser Zersetzungsproducte nur durch die eingangs gegebene Formel I erklärlich erscheint.

---

[1] Monatshefte f. Chem. 11. 501.

Die Entstehung der Cinchonsäure aus der Cinchonmeronsäure, welche nach der Gleichung

$$\underset{\text{Cinchonmeronsäure}}{C_7H_5NO_4} + 2H_2O + 2H = \underset{\text{Cinchonsäure}}{C_7H_8O_6} + NH_3$$

erfolgt, verläuft demnach also auch insofern analog der Zersetzung der Pyridinmonocarbonsäuren, als hier wie dort die Bildung der COOH-Gruppe an der α'-Stelle erfolgt.

Oxydation der Cinchonsäure.

Die Cinchonsäure ist gegen oxydirende Agentien ziemlich widerstandsfähig. Man kann sie mit concentrirter Salpetersäure anhaltend erhitzen, ohne dass eine nennenswerthe Zersetzung eintritt. Ebenso wird auch bei Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung nur insoweit eine Veränderung hervorgerufen, als ein Theil der Säure unter Bildung von Oxalsäure und Kohlensäure total zerstört wird. In etwas anderer Weise wirkt Chlorsäure ein. Wir haben 5*g* Cinchonsäure in 25 cm^3 Wasser gelöst und wässerige $36^0/_0$ige Chlorsäure allmälig in die am Wasserbade erhitzte Flüssigkeit eingetragen, bis die ziemlich stürmische Kohlensäureentwicklung beendet war. Der Verbrauch an Chlorsäure ist wesentlich grösser, als er der Theorie nach sein sollte, da auch hier ein Theil der Säure vollkommen verbrannt wird.

Nach beendeter Einwirkung wurde die Flüssigkeit behufs Vertreibung der Salzsäure abgedampft und hierauf mit Calciumcarbonat neutralisirt, um die reichlich vorhandene Oxalsäure zu entfernen. Das mit Schwefelsäure zerlegte, lösliche Kalksalz wurde mit Äther ausgeschüttelt, welcher nach dem Verdunsten die Oxydationsproducte als ölige Flüssigkeit hinterliess, die bald krystallinisch erstarrte. Die in dieser Ausscheidung vorhandene unzersetzte Cinchonsäure wurde mit Hilfe des schwer löslichen Baryumsalzes entfernt. Das Filtrat vom cinchonsauren Baryt gab nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure eine Flüssigkeit, aus welcher Äther eine leicht lösliche Substanz aufnahm, die sich nach dem Abdestilliren desselben in feinen Nadeln abschied. Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielten wir endlich farblose, dünne prismatische Nadeln, deren Schmelz-

punkt bei 97° C. (uncorr.) lag[1] und welche beim Erhitzen auf 200° C. unzersetzt flüchtig waren.

Da diese Substanz alle Eigenschaften der Glutarsäure zeigt, so zweifeln wir nicht an der Identität, obschon wir der geringen Ausbeute wegen eine Verbrennung nicht vornehmen konnten.

Die Glutarsäure dürfte wohl, wie dies früher bemerkt wurde, als Spaltungsproduct der intermediär gebildeten Allylentetracarbonsäure auftreten. Die Entstehung der Glutarsäure ist mit ein Beweis für den lactonartigen Charakter der Cinchonsäure.

Untersuchung von *(B)*.

Nach der Abscheidung des schwerlöslichen tertiären cinchonsauren Baryts verbleibt, wie früher angegeben wurde, in der Flüssigkeit eine leicht lösliche Baryumverbindung *(B)*, die nicht krystallisationsfähig ist. Dieselbe wurde mit Schwefelsäure in der Hitze zersetzt. Nach dem Entfernen des Baryumsulfats wurde mit Bleicarbonat neutralisirt. Das leicht lösliche Bleisalz gab durch Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine fast farblose Lösung, die nach dem Concentriren beim längeren Stehen im Exsiccator zu einer gummiartigen, durchsichtigen Masse eintrocknete. Da die so erhaltene Säure auch keine krystallisirenden Salze lieferte, wurde sie durch Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure ätherificirt. Die Abscheidung des Esters wurde in der bereits beschriebenen Weise vorgenommen. Derselbe destillirt im partiellen Vacuum (54 *mm*) zwischen 242 und 245° C. und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_6H_7O_4C_2H_5$ gerechneten vollkommen übereinstimmen (55·94% C und 7·01% H gegen 55·81% C und 6·97% H, welche die Theorie erfordert).

Behufs Feststellung der Identität haben wir den Äther verseift und die abgeschiedene Säure mit Jodphosphor behandelt. Dabei bildet sich eine bei 150° C. schmelzende, jodhältige Säure, die, im Vacuum getrocknet, bei der Analyse folgende Resultate ergab:

---

[1] Der Schmelzpunkt der Glutarsäure wird zu 97·5 (uncorr.) angegeben.



0·1591 *g* Substanz gaben 0·1380 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_6H_9JO_4}$
J.....46·86	46·69

Nach Allem ist dieses Product identisch mit δ-Jodäthylbernsteinsäure. Hiefür konnten wir auch leicht den Beweis erbringen, denn durch Behandlung des Jodproductes mit Natriumamalgam bildete sich Äthylbernsteinsäure, die nach entsprechender Reinigung (Umkrystallisiren aus Essigäther und Benzol) den Schmelzpunkt 98·5° C.[1] besass, und der Analyse unterworfen, die dieser Säure entsprechenden Zahlen gab.

0·2742 *g* Substanz gaben 0·4967 *g* Kohlensäure und 0·1703 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	$\underbrace{C_6H_{10}O_4}$
C.....49·47	49·31
H..... 6·90	6·84

Diese Ergebnisse zeigen, dass das Product *(B)* die Baryumverbindung der δ-Oxyäthylbernsteinsäure darstellt. Neben Cinchonsäure wird demnach auch eine kleine Menge von δ-Oxyäthylbernsteinsäure (circa 5%) gebildet. Da die Cinchonmeronsäure, welche wir verwendet haben, vollkommen rein war, keine Spur von Isonicotinsäure, die zur Entstehung der δ-Oxyäthylbernsteinsäure hätte Veranlassung geben können, enthalten hat, so muss bei der Bildung der stickstofffreien Producte ein kleiner Theil der Cinchonmeronsäure vorerst Kohlensäure abgespaltet haben; oder aber wurde durch das Natriumhydroxyd beim Eindampfen der partiell neutralisirten Lösung des cinchonsauren Natrons in ähnlicher Weise ein Kohlensäureaustritt hervorgerufen, wie durch die früher beschriebene Einwirkung des Natriumäthylats auf Cinchonsäure bei hoher Temperatur, wodurch δ-Oxyäthylbernsteinsäure entsteht.

[1] Huggenberg gibt den Schmelzpunkt zu 98° C. an (Annal. d. Chemie u. Pharm. 192. 149).



Zur Kenntniss der Mesityl- und Mesitonsäure

von

Prof. **H. Weidel** und Dr. **E. Hoppe.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Im Anschlusse an die Arbeiten über die stickstofffreien aus den Pyridincarbonsäuren entstehenden Säuren haben wir auch das Verhalten der Mesitylsäure ($C_8H_{13}NO_3$), welche nach den Untersuchungen von Anschütz und Gillet[1] als Lactamsäure zu betrachten ist, studirt und hofften durch Spaltung derselben zu Lactonsäuren zu gelangen. Diese Erwartung hat sich indess nicht erfüllt, und wenn wir über unsere Erfahrungen doch referiren, so geschieht dies nur darum, weil abschliessende Versuche über die Zersetzung der Mesitylsäure nicht vorliegen, und durch unsere Beobachtungen, wie wir glauben, die Kenntniss dieser Verbindung eine Bereicherung erfährt.

Die Mesitylsäure wurde zuerst von Simpson[2] durch Einwirkung von Cyankalium und Ätzkali auf das Condensationsproduct des Acetons mit Salzsäure dargestellt, konnte aber auch aus dem Salzsäureadditionsproducte des Mesityloxyds durch die genannte Behandlungsweise gewonnen werden.

Später hat Pinner[3] gelegentlich seiner schönen Untersuchungen über die Condensationsproducte des Acetons die Mesitylsäure genauer untersucht und neben dieser eine zweite als Mesitonsäure ($C_7H_{12}O_3$) bezeichnete Verbindung erhalten.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm., 247, 109.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm., 148, 351.

[3] Berl. Ber., XV, 580 und XIV, 1070.

Die Constitution der Mesitylsäure wird von Anschütz und Gillet durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht:

$$
\begin{array}{lcccc}
 & & & COOH & \\
 & & & | & \\
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> & C - CH_2 - & & C - CH_3. & \\
 & | & & | & \\
 & CO & \text{———} & NH &
\end{array}
$$

Nach dieser Formel wäre zu erwarten gewesen, dass die Mesitylsäure bei Behandlung mit Natriumamalgam oder durch die Einwirkung von Säuren unter entsprechenden Bedingungen eine zweibasische Oxysäure $C_8H_{14}O_5$, beziehungsweise deren Lacton $C_8H_{12}O_4$ liefern würde.

Die diesbezüglichen Versuche haben ergeben, dass Natriumamalgam, unter den verschiedensten Verhältnissen in Anwendung gebracht, ohne Einwirkung ist. Durch starke Säuren wird die Mesitylsäure allerdings zersetzt, wobei aber unter Kohlenoxyd- und Ammoniakabspaltung Mesitonsäure entsteht.

Die Mesitonsäure ist nach den Untersuchungen von Anschütz und Gillet als Dimethyllävulinsäure zu betrachten und besitzt die folgende Constitution:

$$
\begin{array}{ll}
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> & C - CH_2 - CO - CH_3. \\
 & COOH
\end{array}
$$

Die Bildung dieser Säure aus Mesitylsäure kann dadurch erfolgen, dass durch die Einwirkung von Salzsäure und Wasser zunächst eine nach der Formel:

$$
\begin{array}{llll}
 & & COOH & \\
 & & | & \\
\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!> & C - CH_2 - & C(OH) - CH_3. & \\
 & | & & \\
 & COOH & &
\end{array}
$$

zusammengesetzte Oxydicarbonsäure intermediär entsteht, welche, der Stellung der COOH zur OH-Gruppe halber, in ähnlicher Weise wie Citronensäure, Kohlenoxyd und Wasser abspaltet und in eine Ketonsäure (Mesitonsäure) übergeht.

Im Nachstehenden wollen wir nun die Resultate unserer Untersuchungen beschreiben.

Darstellung der Mesitylsäure.

Pinner[1] hebt hervor, dass die Bildung der Mesitylsäure aus Mesityloxyd nicht erfolgt; dem entgegen müssen wir bemerken, dass es sehr leicht gelingt, aus Mesityloxyd grössere Quantitäten der Säure nach dem folgenden Verfahren darzustellen, welchem wir die gesammte Säuremenge verdanken, die zu unseren Versuchen gedient hat.

150 *g* Mesityloxyd werden mit Salzsäure gesättigt, das entstehende Chlorproduct mit Wasser, dann mit Natriumcarbonat gewaschen (lieferte circa 190 *g* des Salzsäureadditionsproductes).

Dasselbe wird in 2 *l* Alkohol gelöst und nach Zugabe von 165 *g* Cyankalium während 18 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit werden 160 *g* Kali und eine gleiche Wasserquantität in die braungelb gefärbte Reactionsmasse eingetragen und solange erhitzt, bis die anfänglich ziemlich kräftige Ammoniakentwicklung allmälig beendigt ist, wozu beiläufig 30 Stunden erforderlich sind.

Nach dem Verjagen des Alkohols wurde der stark alkalische dickliche Rückstand in Wasser aufgenommen und mit concentrirter Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt; hiedurch scheidet sich eine gelblich gefärbte harzige Masse ab.

Sobald Abkühlung eingetreten ist, wird das Ganze solange mit Äther ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnimmt.

Die vereinten ätherischen Auszüge hinterliessen nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels eine gelbbraun gefärbte ölige Masse, die schon nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte.

Die Krystalle haben wir mittelst der Pumpe von der dickflüssigen Lauge befreit und durch systematisches Umkrystallisiren aus salzsäurehältigem Wasser unter Anwendung von Thierkohle gereinigt, und so die Mesitylsäure in tadelloser Form erhalten.

Die abgesaugten Laugen liefern bei weiterem Eindampfen noch eine gewisse Quantität der Säure und enthalten ausserdem saure Substanzen, die nicht zum Krystallisiren zu bringen

[1] Berl. Ber., XV, 585.

waren, und aus welchen wir uns vergeblich bemüht haben, die Mesitonsäure zu isoliren. Auf eine nähere Untersuchung dieser Producte haben wir verzichtet.

Die Ausbeute an Mesitylsäure nach diesem Verfahren ist nicht sehr gut, beträgt aber immerhin an 25%.

Dass die nach dieser Methode gewonnene Säure mit der von Simpson dargestellten und von Pinner näher untersuchten Mesitylsäure identisch ist, geht aus dem Schmelzpunkte, aus dem übereinstimmenden Krystallwassergehalte und der Analyse hervor.

Der Schmelzpunkt wurde zu 171—172° C. gefunden (Pinner 171° C.); die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

I. 0·2644 *g* Substanz gaben 0·5428 *g* Kohlensäure und 0·1746 *g* Wasser
II. 0·3017 *g* » » 22·5 *cm*³ Stickstoff bei 21° C. und 746·5 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_8H_{13}NO_3$
C	55·98	—	56·14
H	7·33	—	7·60
N	—	8·32	8·18

Die Krystallwasserbestimmung ergab:

0·5148 *g* Substanz verloren bei 100° C. 0·0518 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_8H_{13}NO_3+H_2O$
H_2O	10·06	9·52

Die Mesitylsäure erhält man zuweilen in grossen, wohl ausgebildeten, glasglänzenden Krystallen, wenn eine verdünnte wässerige Lösung derselben sehr langsamer Verdunstung überlassen wird, dabei findet die Abscheidung der Säure in feinen langen Nadeln statt, die beim Verweilen in der Lösung sich allmälig zu compacten Krystallen vereinigen.

Herr Dr. Hockauf hat die Freundlichkeit gehabt, diese Krystalle im Laboratorium des Herrn Prof. Schrauf einer Untersuchung zu unterziehen, und theilt über dieselbe Folgendes mit:

»Krystalle säulenförmig, sie erscheinen in flächenreicheren und flächenärmeren Combinationen. An den einen ist nur *a* (100), *m* (110), δ ($\bar{2}$01), an den anderen noch *c* (001) und *d* (011) vorhanden. Die Fläche δ ($\bar{2}$01) ist stark gekrümmt, die Messungen ungenau, wie aus nachfolgender Winkeltabelle ersichtlich, wo die Abweichung von der Symmetrie eine bedeutende ist. *d* (0$\bar{1}$1) zeigt Riefungen, wodurch sich die Ungenauigkeit in den Winkelwerten $c:d$ und $c:d_1$ erklärt. Es wurden mehrere Krystalle beobachtet. Die gefundenen Werthe sind das Mittel aus sämmtlichen Messungen.

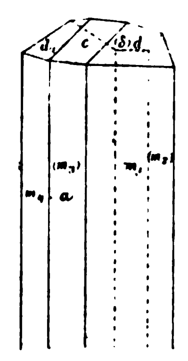


Fig. 1.

		Beobachtet	Berechnet
$a : c$	$= (100) : (001) =$	76°56'	76°53'
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*57 10	—
$a : d$	$= (100) : (011) =$	*78 28	—
$a_1 : \delta$	$= (\bar{1}00) : (\bar{2}01) =$	64 17	64 24
$a : p$	$= (100) : (111) =$	—	62 43
$c : m_1$	$= (001) : (110) =$	*82 56	—
$c : d$	$= (001) : (011) =$	28 17	28 14
$c : d_1$	$= (001) : (0\bar{1}1) =$	28 50	28 14
$c : \delta$	$= (001) : (\bar{2}01) =$	40 6	38 43
$c : D$	$= (001) : (101) =$	—	17 23
$c : p$	$= (001) : (111) =$	—	30 27
$b : p$	$= (010) : (111) =$	—	64 35
$m_1 : m_2$	$= (110) : (\bar{1}10) =$	65 40	65 40
$m_1 : d$	$= (110) : (011) =$	59 35	59 37
$m_2 : d$	$= (\bar{1}10) : (011) =$	73 4	73 12
$m_2 : \delta$	$= (\bar{1}10) : (\bar{2}01) =$	69 15	76 27
$m_3 : \delta$	$= (\bar{1}\bar{1}0) : (\bar{2}01) =$	78 14	76 27

$$a : b : c = 1 \cdot 591 : 1 : 0 \cdot 551.$$

$$\eta = 103°7'.$$

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, stark doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung zur Kante m_2/a_1 25° circa. Die Fläche m_2 ($\bar{1}$10) zeigt bei gekreuzten Nicols Zwillingsstreifung. Austritt der Axen wurde nicht beobachtet.«

Um ganz sicher zu sein, dass unsere aus Mesityloxyd gewonnene Säure identisch mit Mesitylsäure ist, haben wir auch den Äthyläther dargestellt, der von Pinner beschrieben worden ist und, wie wir gefunden haben, sich durch eminente Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Äthyläther. Derselbe bildet sich nicht nur, wie Pinner angibt, bei Einwirkung von Bromäthyl auf Mesitylsäure, sondern entsteht auch durch die Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff.

Nach dem Verjagen des Alkohol- und Salzsäureüberschusses hinterbleibt derselbe als nahezu farblose, ölige Masse, die beim Abkühlen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus absolutem Äther kann die Verbindung durch langsames Abdunsten des Lösungsmittels in grossen, wohlausgebildeten monoklinen Prismen (5—6 *mm* lang) erhalten werden, deren Schmelzpunkt in Übereinstimmung mit den Angaben Pinners zu 87° C. gefunden wurde.

Die Messung, die ebenfalls Herr Dr. Hockauf so liebenswürdig war vorzunehmen, hat ergeben:

»Krystalle säulenförmig, nie vollständig entwickelt. Die Flächen nicht deutlich abgegrenzt, matt. Die reflectirten Signale auf den Flächen ganz undeutlich. Die Gegenflächen ergänzen sich nicht zu 180°. An einem etwas besseren Krystalle wurden nachstehende Werthe beobachtet:

	Beobachtet	Berechnet
$a:m = (100):(110) =$	*42°55'	—
$a:\mu = (100):(3\bar{1}0) =$	17 31	17°31'
$d:d_1 = (011):(0\bar{1}1) =$	*82 54 circa	—
$a:d = (100):(011) =$	*88 18 circa	—
$a:c = (100):(001) =$	—	87 44
$c:m = (001):(110) =$	—	88 20

$$a:b:c = 0\cdot93:1:0\cdot88$$

$$\eta = 92^1/_3{}^\circ.$$

Die Krystalle sind Zwillinge, Zwillingsaxe ist die Normale auf (100), juxtaponirt nach (010). Sie sind farblos, durchsichtig, doppelbrechend. Lage der Auslöschungsrichtung zur Kante *m/m* 13° circa. Austritt einer Axe in der Nähe der *m/m*-Kante.«

Die Analyse des Mesitylsäureäthylesters ergab Werthe' welche mit den theoretischen völlig übereinstimmen.

0·2210 *g* Substanz lieferten 0·4843 *g* Kohlensäure und 0·1710 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{12}NO_3.C_2H_5$
C	59·78	60·30
H	8·59	8·54

Zersetzung der Mesitylsäure durch Salzsäure bei hoher Temperatur.

Wie Eingangs erwähnt, erfährt die Mesitylsäure durch starke Säuren Zersetzung, u. zw. wird, wie Pinner gezeigt hat, durch Einwirkung von Schwefelsäure ein stickstofffreies Product gebildet, von welchem er vermuthet, dass es Mesitonsäure ist. Durch Salzsäure konnte er eine glatte Spaltung nicht erzielen.[1]

Eine Zersetzung der Mesitylsäure tritt allerdings nicht bei den Temperaturen ein, die Pinner in Anwendung brachte, sie vollzieht sich aber in ziemlich glatter Weise, wenn man die Einwirkung zwischen 160—170° C. vornimmt.

Wir haben je 5 *g* trockener Mesitylsäure mit der 5—8fachen Menge concentrirter Salzsäure (gesättigt durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure) in Röhren eingeschmolzen und auf 160—170° C. erhitzt. Da die Zersetzung langsam erfolgt, so müssen die Röhren öfters geöffnet und so lange erhitzt werden, bis eine Gasentwicklung nicht mehr zu beobachten ist.

Eine höhere als die angegebene Temperatur darf nicht in Anwendung gebracht werden, da sonst die Mesitylsäure in harzige Producte verwandelt wird. Beim Öffnen der Röhren entweicht eine bedeutende Menge von Gasen, in welchen vorwiegend Kohlenoxyd und geringe Quantitäten Kohlensäure enthalten sind.

Nach beendeter Reaction zeigt der Röhreninhalt eine braungelbe Farbe, derselbe wird mit Wasser verdünnt, filtrirt,

---

[1] Berl. Ber., XIV 1075.

um die geringen Mengen amorpher Substanzen zu entfernen, und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt eine ölige, bräunlich gefärbte Substanz, die zumeist schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Der Äther der letzten Extractionen hinterlässt beim Abdunsten eine schwer lösliche stickstoffhältige Verbindung, die wir jedoch, da ihre Menge ausserordentlich gering war, nicht näher untersuchen konnten.

In der salzsauren Lösung konnte ausser Chlorammonium nichts aufgefunden werden.

Der vorerwähnte krystallinische Rückstand ist unreine Mesitonsäure, die durch folgendes Verfahren gereinigt werden kann.

Die im Vacuum bei 100° getrocknete Substanz wird in Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäure ätherificirt. Nach dem Abtreiben des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure destillirt bei der Temperatur von 114° C. (bei 54 *mm* Druck) der Äther als farblose Flüssigkeit über, während eine kleine Menge einer braunen harzigen Substanz als Rückstand hinterbleibt.

Durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum kann der Äther absolut rein gewonnen werden. Der Siedepunkt liegt bei gewöhnlichem Druck bei 209·5° C; derselbe zeigt, dass die Verbindung identisch mit dem von Pinner aus der Mesitonsäure dargestellten Äthyläther ist, was auch durch die Analyse bestätigt wird.

0·2542 *g* Substanz gaben 0·5853 *g* Kohlensäure und 0·2195 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{11}O_3.C_2H_5$
C	62·79	62·79
H	9·59	9·30

Die Bestimmung der Dampfdichte nach der Methode von Victor Mayer (Benzoësäureamyläther als Heizflüssigkeit verwendet) ergab:

0·0616 *g* Substanz verdrängen 9·7 cm^3 Luft bei 746·4 *mm* und 28° C.



Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

	Theoretisch
$M = 177$	172

Der Äther ist sehr leicht zersetzlich und wird durch Einwirkung von verdünntem Barythydrat schon bei niederer Temperatur 60—80° C. verseift. Aus der Lösung des mit Schwefelsäure zersetzten Barytsalzes kann durch Ausschütteln mit Äther nun leicht die Mesitonsäure gewonnen werden.

Dieselbe hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als farbloser Syrup, der selbst nach längerer Zeit beim Stehen im Vacuum nicht krystallisirt; erhitzt man diesen Syrup aber kurze Zeit auf 80—100°, so erstarrt derselbe nach dem Abkühlen sofort zu einer blätterigen, farblosen Masse.

Die Mesitonsäure ist in den meisten Solventien, wie Äther, Benzol, Chloroform etc. ausserordentlich leicht löslich, etwas schwieriger wird sie von Petroleumäther aufgenommen. Aus letzterem krystallisirt die Säure in kleinen rhombischen, farblosen Krystallblättchen, welche den von Anschütz und Gillet beobachteten Schmelzpunkt von 74·5° C. besitzen.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_7H_{12}O_3$ vollkommen übereinstimmen.

0·3286 *g* Substanz gaben 0·7019 *g* Kohlensäure und 0·2534 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{12}O_3$
C	58·26	58·33
H	8·57	8·33

Die Mesitonsäure liefert gut krystallisirte Salze; da derartige Verbindungen bisher noch nicht beschrieben wurden, so haben wir einige derselben näher untersucht.

Bariumsalz, gewonnen durch Zersetzung des Äthers mit Ätzbaryt, Abscheidung des Barytüberschusses mit Kohlensäure und Eindampfen, bildet wawelithartig gruppirte Nadeln, die erst beim längeren Stehen aus der syrupdicken Lösung sich abscheiden. Das Salz ist äusserst hygroskopisch.

Silbersalz. Wird eine wässerige Lösung der Mesitonsäure mit Silberoxyd geschüttelt, so erhält man nach dem

Abfiltriren des Oxydüberschusses eine farblose Lösung, aus welcher sich nach dem Concentriren ziemlich grosse Krystallblättchen abscheiden, die dem monoklinen System anzugehören scheinen. Die Silberverbindung ist licht- und luftunempfindlich und enthält kein Krystallwasser.

Die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab die folgenden Resultate.

I. 0·4445 *g* Substanz gaben 0·5331 *g* Kohlensäure und 0·1783 *g* Wasser.
II. 0·4819 *g* Substanz gaben 0·2071 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_{11}AgO_3$
C	32·95	—	33·46
H	4·46	—	4·38
Ag	—	42·97	43·02

Anschütz und Gillet haben die Mesitonsäure als Ketonsäure erkannt und eine Phenylhydrazinverbindung als Beweis für diese Thatsache hergestellt.

Wir haben diese sehr zersetzliche Verbindung aus unserer Säure ebenfalls erhalten können und gefunden, dass sie den Schmelzpunkt von 123° C. besitzt.

Weniger leicht zersetzlich ist die

Isonitrosoverbindung,

welche in folgender Weise gewonnen werden kann. Die wässerige Lösung der Mesitonsäure wird mit Natronlauge genau neutralisirt, dann mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur durch längere Zeit (2—3 Stunden) sich selbst überlassen. Äther nimmt die Verbindung leicht auf und hinterlässt sie nach dem Abdunsten als farblosen Syrup, der nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Die Substanz ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther sehr leicht löslich. Durch Krystallisiren aus Benzol, in welchem sie etwas schwieriger löslich ist, kann man ziemlich flächenreiche grössere Krystalle erhalten, die indess so vielfach verwachsen sind, dass eine genaue Messung derselben nicht vorgenommen werden konnte.

Herr Dr. Hockauf hat nur einige Winkelwerthe bestimmt, damit in Hinkunft eine sichere Identificirung ermöglicht ist.

Seine Angaben lauten:

»Krystalle klein, mit einspringenden Winkeln, Flächen stark gekrümmt oder geknickt. Zur Messung eigneten sich nur drei in einem Eck zusammenstossende Flächen, welche nachstehende Werthe gaben:

$$ab = 78°$$
$$ac = 77\ 43$$
$$bc = 73\ 54$$

Krystalle farblos, durchsichtig.«

Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab Zahlen, aus welchen die Formel $C_7H_{13}NO_3$ gerechnet wurde.

I. 0·3390 *g* Substanz gaben 0·6572 *g* Kohlensäure und 0·2491 *g* Wasser.
II. 0·2970 *g* Substanz gaben 23·6 *cm*³ Stickstoff bei 745·4 *mm* und 23° C.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_7H_{13}NO_3$
C	52·87	—	52·82
H	8·16	—	8·18
N	—	8·78	8·80

Die Isonitrosoverbindung zersetzt sich beim längeren Erwärmen und wird auch durch Essigsäure bei längerer Einwirkung schon bei gewöhnlicher Temperatur in eine ölige, braungelb gefärbte Masse verwandelt.

Der Schmelzpunkt der reinen, wiederholt aus Benzol umkrystallisirten Verbindung liegt bei 94—95° C. uncorr.

Die Entstehung der Isonitrosoverbindung aus Mesitonsäure ist ein weiterer Beleg für die Annahme, dass diese Säure Dimethyllävulinsäure ist.

Lacton der Mesitonsäure.

Pinner hat gefunden, dass die Mesitonsäure beim Erhitzen auf ihren Siedepunkt in eine lactonartige Verbindung übergeht. Wie zu erwarten war, zeigt unsere durch Spaltung der Mesitylsäure gewonnene Substanz ebenfalls diese Eigenschaft. Die Umwandlung in dieses Lacton erfolgt jedoch nicht durch ein

einmaliges Destilliren der Säure, sondern kann nur durch Wiederholung dieser Operation bewerkstelligt werden.

Das Lacton besitzt einen gewürzhaften an Mesityloxyd erinnernden Geruch und siedet bei 164° C., ist in Wasser kaum löslich, und wird durch dieses auch nicht in Mesitonsäure rückverwandelt. Alkalien und Barytlösung zersetzen es erst beim längeren Erwärmen. Aus den alkalischen Lösungen scheidet sich das Lacton durch Zugabe von Säuren nicht wieder ab, schüttelt man die Flüssigkeiten mit Äther aus, so erhält man Mesitonsäure.

Die Analyse dieser Verbindung, welche, wie Pinner angibt, bei niederer Temperatur krystallisirt, lieferte die folgenden Werthe:

0·2057 *g* Substanz gaben 0·5015 *g* Kohlensäure und 0·1484 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{10}O_2$
C	66·49	66·66
H	8·01	7·93

Eine Bestimmung der Dampfdichte nach Victor Mayer ergab:

0·0522 *g* Substanz verdrängen 10·5 *cm*³ Luft bei 20·1° C. und 752 *mm*.

Daraus rechnet sich das Moleculargewicht:

	$C_7H_{10}O_2$
$M = 123·5$	126

Die Leichtigkeit, mit welcher das Lacton aus der Dimethyllävulinsäure (Mesitonsäure) entsteht, dürfte die Annahme rechtfertigen, dass diese Säure auch in der tautomeren Form

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\! \underset{\displaystyle COOH}{\overset{}{C}} - CH = C(OH) - CH_3$$

aufzutreten, beziehungsweise zu reagiren, vermag.

Zum Verhalten des Stickoxydes in höherer Temperatur

(II. Mittheilung)

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 1 Textfigur.)

Kürzlich habe ich gezeigt, wie man Stickoxyd in zugeschmolzenen Glasröhren unter Anwendung von elektrisch glühenden Metallspiralen, welche »eine dem Schmelzpunkte des Platins nahe Temperatur« besitzen, vollständig zerlegen kann.[1] Bei Zusammenstellung der Arbeit wurde leider übersehen, dass vor mir schon C. Langer und V. Meyer das erwähnte Gas durch Hitze gespalten haben;[2] sie geben die dazu erforderliche Temperatur zu 1690° — circa 100° unter dem Schmelzpunkte des Platins — an und verwenden zur Erzeugung derselben einen eigens construirten Ofen, in welchem der (gegen 2 *kg* schwere) Platinapparat eingesetzt ist.

Wenn ich nun also selbstverständlich auf die Priorität der Ermittlung jener Zersetzungstemperatur keinen Anspruch habe, so glaube ich doch, dass meine diesbezüglichen Untersuchungen desshalb nicht ganz werthlos sind, weil sie gezeigt haben, wie man zu dem von Langer und Meyer gefundenen Resultat

---

[1] Monatshefte für Chemie 1892, S. 78.

[2] Carl Langer und Victor Meyer, pyrochemische Untersuchungen (Braunschweig 1885), S. 66. — Herrn Geh. Rath Prof. V. Meyer, der mich auf mein Versehen aufmerksam machte, bin ich für seine Mittheilung zu grossem Danke verpflichtet.

mittelst der einfachsten, in jedem Laboratorium vorhandenen Hilfsmittel gelangen kann.

Ich muss übrigens aus einem anderen Grunde auf das Verhalten des Stickoxydes in der Hitze zurückkommen.

Langer und V. Meyer behaupten a. a. O., dass das Stickoxyd beim Leiten durch Porzellanröhren, die auf 900° oder 1200°[1] erhitzt werden, »vollständig unverändert« bleibe.

Diese Mittheilung muss desshalb überraschen, weil nach einer Abhandlung von Berthelot aus dem Jahre 1873[2] Stickoxyd, das in geschlossenen Röhren auf **520°** erhitzt wird, beginnende Zersetzung zeigen soll. Wenn ich nun vorläufig von meiner Beobachtung,[3] dass das gelbglühende Porzellanröhren verlassende Stickoxyd braune Farbe zeigt, absehe, so könnten Langer's und V. Meyer's gleichzeitig mit Berthelot's Angaben nur dann richtig sein, wenn dem strömenden Stickoxyd theilweise wesentlich andere chemische Eigenschaften zukämen als wie dem ruhenden. Dieser Fall wäre mit Rücksicht auf den Temperaturabstand von fast **700°** (1200—520) einzig in seiner Art und würde daher ein ganz aussergewöhnliches Interesse beanspruchen. Aus diesem Grunde erschien eine Überprüfung des Verhaltens von unserem Gase bei Temperaturen zwischen 520° und 1200° dringend geboten.

I.

Beim Erhitzen vom Stickoxyd in Einschmelzröhren habe ich mit Bezug auf das qualitative Verhalten jene Erscheinungen beobachtet, welche Berthelot's Angaben entsprechen. Um daher nicht Bekanntes zu wiederholen, bemerke ich nur, dass das Gas, welches sechs bis sieben Stunden im Verbrennungsofen bis zum eben beginnenden Glühen (Beobachtung im dunklen Zimmer!) erwärmt wurde, deutlich gelbliche Färbung zum Zeichen der beginnenden Zersetzung annimmt

---

[1] Unter 900°, beziehungsweise 1200° sind die Temperaturen zu verstehen, welche ein in dem Fletcher'schen Röhrenofen befindliches Porzellanrohr annimmt, wenn man denselben ohne, respective mit Gebläse wirken lässt. S. Langer und Meyer, l. c. S. 48 und 51.

[2] Compt. rend. **77**, 1448, Chem. Centralbl. 1874, 82.

[3] L. c. S. 79.

und dann auch von Ferrosulfatlösung nicht mehr vollständig absorbirt wird.

Beispielsweise hinterliessen 28·0 cm^3 Stickoxyd, welche 7^h in der angegebenen Art erhitzt wurden, 0·7 cm^3 oder 3% in Eisenvitriol Unlösliches, während das angewandte Gas bis auf 0·3% vom Ferrosalz aufgenommen wurde.

II.

Langer und V. Meyer haben das Gas, welches aus dem auf 900° und 1200° erhitzten Rohr trat, im Absorptionsrohr aufgefangen (Sperrflüssigkeit ist nicht angegeben) und mit Pyrogallol geprüft.

Dieser Weg scheint mir nicht ganz einwandfrei. Es musste doch auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass nur ein kleiner Theil des Stickoxydes in seine Bestandtheile zerfiel; dann konnte aber kein freier Sauerstoff gefunden werden, denn dieser tritt erst auf, wenn mehr als die Hälfte des Stickoxyds in $N_2 + O_2$ gespalten wird. Ausserdem ist bei dieser Versuchsanordnung durch den Einfluss der Sperrflüssigkeit eine Täuschung möglich, denn Wasser oder Quecksilber wirken ja sehr rasch auf etwa gebildetes Salpetrigsäureanhydrid ein.

Ich habe desshalb ein Verfahren gewählt, bei dem erstens schon kleine Mengen von dissociirtem Stickoxyd sicher erkannt werden konnten und bei dem zweitens keine Sperrflüssigkeit zur Anwendung kam. Diesen Ansprüchen genügt der folgende

Apparat.

Das aus Quecksilber + Natriumnitrit + Schwefelsäure[1] entwickelte, mit festem Ätzkali gereinigte Stickoxyd passirt im langsamen Strome — 20 bis 30 Blasen in der Minute entsprechend — zunächst ein 9 *mm* weites, innen glasirtes Porzellanrohr *A*, von welchem ein 30 *cm* langes Stück im Fletcher-Ofen erhitzt werden kann. Von hier gelangt es in die Beobachtungsröhre *B*, deren Enden *s'* und *s'* mit Spiegelglasplatten verschlossen sind. *MN* und *M'N'* stellen weisse Cartonschirme vor, von denen der eine zwei kreisrunde Ausschnitte besitzt. Aus *B* leitet man das Gas in beiderseits ausgezogene Röhren ρ, in denen es für die weitere Prüfung gesammelt wird.

[1] Monatshefte für Chemie 1892, S. 73.

Sieht man in der Richtung *a b* durch die 64 *cm* lange Gasschichte, so können sehr kleine Mengen von dissociirtem Stickoxyd an der auftretenden gelben bis braunen Farbe erkannt werden. Zur Controle dient auch gelegentlich das bekannte, charakteristische Absorbtionsspectrum des Stickstofftrioxyds.

Um von dem Dissociationsgrad eine beiläufige Vorstellung zu gewinnen, wird die Farbe der Schichte $s' s''$ mit der Farbe der Dämpfe verglichen, welche beim Erwärmen von Arsenik mit Salpetersäure entstehen. Dieses rohe Salpetrigsäureanhydrid

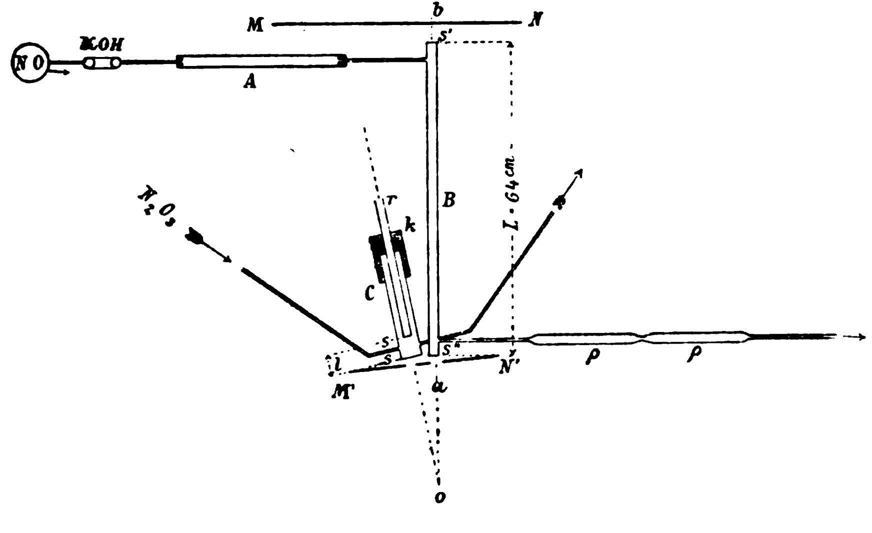


Fig. 1.

leite ich durch die Vergleichsröhre *C* (in der man sofort eine Nachbildung von Hermann's Haemoskop erkennt). Indem man das Rohr *r* im Korke *k* in der Richtung seiner Längsaxe verschiebt, kann die Färbung des Trioxyds in Übereinstimmung mit der des dissociirten Stickoxyds im Rohr *B* gebracht werden. Das beobachtende Auge befindet sich selbstverständlich in *o*.

Im Folgenden ist einfachheitshalber vorausgesetzt, dass der Querschnitt der Gassäulen 1 cm^2 betrage.

Bedeutet *l* die Länge der Schichte Stickstofftrioxyd, welche dieselbe Färbung zeigt, wie die Schichte *L* des Gemisches Stickstoff + Salpetrigsäureanhydrid + Stickoxyd, entstanden

durch Dissociation von reinem Stickoxyd, so ist unter der Annahme, dass die Zersetzung im Sinne der Gleichung

$$\underset{6\,\text{Vol.}}{6\,NO} = \underset{1\,\text{Vol.}}{N_2} + \underset{2\,\text{Vol.}}{2\,N_2O_3} \qquad \ldots A)$$

verläuft, $3\,l\,cm^3$ jene Stickoxydmenge, aus welcher $l\,cm^3$ N_2O_3 hervorgegangen sind.

$L\,cm^3$ dissociirtes Stickoxyd ($x\,NO + N + N_2O_3$) entsprechen $L + \frac{3}{2}\,l\,cm^3$ ursprünglichem Gas.[1]

Es ist also das Verhältniss von der Menge des dissociirten Stickoxyds zu der des ursprünglichen — der Dissociationsgrad —

$$\varphi = \frac{3l}{L + \frac{3}{2}l} = \frac{6l}{2L + 3l}.$$

Bei dieser Ableitung sind stillschweigend zwei Voraussetzungen gemacht worden, die nicht ganz zutreffen. Einmal wurde auf die Bildung von Stickstoffoxydul, welche Berthelot (l. c.) beim Erhitzen von Stickoxyd beobachtet hat, nicht Rücksicht genommen und weiters wurde supponirt, dass aus Arsenik + Salpetersäure reines Trioxyd entbunden werde, was bekanntlich nicht der Fall ist. Weil es sich bei den Versuchen indess nur um ganz approximative Werthe handelt, kommen die so entstehenden Fehler wohl nicht in Betracht.

1. Versuche bei Temperaturen bis zu circa 900° (Fletcherofen ohne Gebläse).

Wenn der beschriebene Apparat in Gang gesetzt wird, so erkennt man in dem 64 *cm* langen Beobachtungsrohr den Beginn einer Gelbfärbung lange bevor der Ofen die ohne

---

[1] Es ist nämlich:

Volumen von Stickstoff + Trioxyd + Stickoxyd .... $L\,cm^3$
» » Trioxyd .... $l\,cm^3$
» » Stickstoff .... $\frac{l}{2}\,cm^3$

daher Volumen vom Stickoxyd, das nicht dissociirte .... $L - \frac{3}{2}\,l\,cm^3$
$l\,cm^3$ Trioxyd sind hervorgegangen aus Stickoxyd .... $3\,l\,cm^3$

daher Volumen des ursprünglichen Stickoxyds .... $L - \frac{3}{2} + 3l\,cm^3$.

Gebläse erzielbare Maximaltemperatur gibt; ist dieser Hitzegrad aber erreicht, so erscheint besagte Schichte hellbraun. Beim Vergleich mit dem Salpetrigsäureanhydrid-Rohr werden in drei Versuchen folgende zufällig ganz übereinstimmende Werthe gefunden:

a) beim dunklen Rothglühen (circa 700°) .... $l = 1\ mm$
b) bei circa 900° .... $l = 4\ mm$
in allen Fällen war bekanntlich .... $L = 640\ mm$.

Daraus ergibt sich das Verhältniss

	bei circa 700°	bei circa 900°
φ	1 : 200	1 : 50.

Von dem unter *b)* erhaltenen Gas werden Proben gesammelt, welche man auf ihr Verhalten zu concentrirter Eisenvitriollösung prüft, indem man die eine Spitze einer der Röhren ρ (siehe die Figur) unter Quecksilber abbricht, das Absorbtionsmittel (circa $5\ cm^3$) aufsteigen lässt, nach beendeter Absorbtion den Stand markirt und endlich die Volumina durch Auswägen ermittelt.

Gefunden wurde:

Volumen des nicht Absorbirbaren (Stickstoff)... $v = 0 \cdot 2\ cm^3$
Gesammtvolumen .... $V = 22 \cdot 8\ cm$.

Nimmt man die Zersetzung wie oben nach Schema *A*) an, so entsprechen v Volumen Stickstoff $6v$ Stickoxyd; es ist also das Verhältniss der Mengen des dissociirten zum ursprünglich vorhandenen Gesammtstickoxyd

$$\varphi = \frac{6v}{V + 3v}.$$

Mit Rücksicht darauf, dass im ursprünglichen Gas $0 \cdot 4\%$ in Eisenvitriol Unlösliches enthalten waren, findet man:

$$\varphi = 1 : 35.$$

Die Übereinstimmung zwischen den nach ganz verschiedenen Methoden gefundenen Werthen ist wohl eine genügende für die in Betracht kommenden Umstände.

Jedenfalls ist aus diesen Versuchen zu schliessen, dass die Zersetzung des Stickoxyds beim Leiten durch auf circa 900° erhitzte Porzellanröhren noch sehr unbedeutend erscheint; sie erstreckt sich höchstens auf **einige Percente**, und es ist recht erklärlich, dass Langer und V. Meyer dieselbe übersehen konnten.

2. Versuche bei circa 1200° (Fletcherofen mit Gebläse).

Wird das mehrfach erwähnte Porzellanrohr mittelst Fletcherofen mit Gebläse erhitzt, so zeigt sich das austretende Stickoxyd schon in gewöhnlichen, 4—5 *mm* weiten Glasröhren deutlich gelb gefärbt. Im 64 *cm* langen Beobachtungsrohr erscheint es so dunkelbraunroth, dass eine colorimetrische Bestimmung des Dissociationsgrades wenig Aussicht bietet. Es wird desshalb der Inhalt zweier, von verschiedenen Versuchen stammenden Röhren ρ mit Eisenvitriollösung wie oben geprüft. Man findet:

	Rohr I.	Rohr II.
v	$2 \cdot 1\, cm^3$	$4 \cdot 6\, cm^3$
V	$30 \cdot 4\, cm^3$	$30 \cdot 8\, cm^3$.

Daraus berechnen wir den Dissociationsgrad

	I	II
φ	$0 \cdot 35$	$0 \cdot 62$,

d. h. es waren im ersten Falle etwa **ein Drittel**, im zweiten aber an **sechzig Percent** des Stickoxyds im Sinne des Schemas *A*) zerfallen. (Beim zweiten Versuche war thatsächlich die Temperatur eine anscheinend höhere.)

Wenn ich noch bemerke, dass das Stickoxyd vor dem Erhitzen des Porzellanrohrs im 64 *cm*-Rohr keine Spur einer Färbung zeigte, dass man ihm aber jeden beliebigen Farbenton vom eben erkennbaren Gelb bis zum tiefen Rothbraun durch entsprechende Steigerung der Temperatur geben konnte, so wird man zugeben, dass eine Täuschung bei meinen Versuchen völlig ausgeschlossen ist.

Es braucht kaum nochmals hervorgehoben zu werden, dass die mitgetheilten numerischen Daten für den Dissociationsgrad nur ganz relative Werthe haben. Sie wurden einzig und allein angegeben, um mit absoluter Sicherheit zu beweisen, dass die Angabe von C. Langer und V. Meyer, »das Stickoxyd bleibt beim Erhitzen auf 900° und 1200° C. unverändert«, auf einen **Irrthum** zurückzuführen ist.

Über das Verhalten von Thiocarbonaten zu Phenolen

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Die Leichtigkeit, mit welcher die Anlagerung von Kohlendioxyd an Phenole sich vollzieht, legte den Gedanken nahe, analog der Kolbe'schen Synthese der Salicylsäure durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natriumphenol zu einer Thiosalicylsäure zu gelangen. Versuche, die in dieser Beziehung im hiesigen Laboratorium angestellt wurden, haben bis jetzt zu keinem entscheidenden Ergebnisse geführt, und es muss hervorgehoben werden, dass E. Lippmann und F. Fleissner,[1] welche diese Frage mit Bezug auf das Verhalten des *o*-Oxychinolins bereits früher studirten, zu dem Resultate gelangt sind, dass keine Anlagerung von Schwefelkohlenstoff stattfindet, dass die Reaction jedoch durch die Gegenwart von Alkohol eingeleitet werden kann. Erhitzt man *o*-Oxychinolinkalium mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol, so tritt alsbald eine blutrothe Färbung auf und freies *o*-Oxychinolin wird regenerirt, welches durch das entstehende Kaliumxanthogenat in das entsprechende Dithiocarbonat umgesetzt wird.

Zu demselben Ergebnisse kamen Lippmann und Fleissner, wenn sie *o*-Oxychinolin direct mit Kaliumxanthogenat und Alkohol auf 100° erhitzten, und sie gelangten in Folge

---

[1] Monatshefte für Chemie. 9. 296.

dessen zu der Anschauung, dass bei Verwendung von Oxychinolinkalium die Bildung des Kaliumxanthogenates als intermediäres Product vorausgesetzt werden muss, und dass der Process somit nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$KOC_9H_6N + CS_2 + C_2H_5OH = HOC_9H_6N + C_2H_5 . OCS_2K$$
$$HOC_9H_6N + C_2H_5OCS_2K = HOC_9H_5NCS_2K + C_2H_5OH.$$

Dies war für die genannten Forscher auch die Veranlassung, sich für die Zwecke der Darstellung von Phenoldithiocarbonsäuren des Kaliumxanthogenates zu bedienen.

Wenn nun auch, so weit unsere bisher angestellten Versuche lehren, die directe Anlagerung von CS_2 an Phenole Schwierigkeiten bietet, so werden wir doch im Folgenden zeigen, dass man zur Darstellung der Dithiocarbonsäuren die Mithilfe des Kaliumxanthogenates entbehren kann, und dass der Process glatt vor sich geht, wenn man statt des Schwefelkohlenstoffes ein Derivat desselben, das Kalium oder Natriumthiocarbonat in Anwendung zieht.

Senhofer und Brunner[1] machten bekanntlich die Entdeckung, dass es nicht erforderlich ist, zur Einführung der Carboxylgruppe in mehrwerthige Phenole die Kolbe'sche Synthese anzuwenden, also die trockenen Natriumverbindungen der Phenole mit Kohlensäure einer hohen Temperatur auszusetzen, sondern dass es genügt, die Phenole mit einer wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat zu erhitzen. Bistrzycki und Kostanecki[2] zeigten später, dass sich mit Vortheil zur Durchführung dieser Synthese das Kaliumhydrocarbonat verwenden lasse, welches Salz Drechsel[3] schon früher zur Gewinnung von Salicylsäure verwendete.

Analog, wie bei diesen Versuchen, musste sich die Synthese gestalten, wenn statt der Carbonate Thiocarbonate in Anwendung gezogen wurden, und wir haben, da die sauren Thiocarbonate nicht bekannt sind, für die in Nachstehendem

---

[1] Sitzungsberichte der k. Akademie der Wissenschaften, Wien, II. Abth. 80, 504.

[2] Berichte der chem. Gesellsch. 18, 1984 und 3202.

[3] Zeitschr. für Chemie. 1865. 580.

angeführten Versuche die neutralen Salze benützt. Es mag gleich hier bemerkt werden, dass sich bisher in allen Fällen das Kaliumthiocarbonat als dasjenige bewährt hat, bei welchem der Process am besten sich vollzieht, und welches demgemäss auch die beste Ausbeute liefert.

Über die Darstellung der Thiocarbonate liegen mehrfache Angaben vor, so von Berzelius, Dumas, Vincent, Husemann u. A.

Wir haben unseren Versuchen eine von Husemann[1] angegebene Vorschrift für die Darstellung des Natriumthiocarbonates zu Grunde gelegt, waren aber in der Folge genöthigt dieselbe in mehreren Punkten zu modificiren und zu ergänzen. Das Verfahren, welches sich schliesslich für die Gewinnung des Kaliumthiocarbonates als das geeignetste herausstellte, war folgendes:

Eine Lösung von 100*g* Ätzkali in 300*g* Wasser wird unter gelindem Erwärmen vollständig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, hierauf filtrirt, in das erwärmte Filtrat 100*g* Ätzkali langsam eingetragen, abermals filtrirt, und wenn bei dem Erwärmen viel Wasser verdampft sein sollte, dasselbe ergänzt, so dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit mindestens 400*g* beträgt. Diese auf circa 40° abgekühlte Kaliumsulfidlösung wird mit 130*g* Schwefelkohlenstoff versetzt und geschüttelt, dann ein halber Liter circa 95%igen Alkohol hinzugefügt und gut durchgemischt. Es scheidet sich sofort die grösste Menge des Thiocarbonates unter Erwärmung als zähe, rothe Flüssigkeit ab. Arbeitet man in concentrirterer Lösung, so findet beim Zusatz von Alkohol eine solche Wärmeentwicklung statt, dass Schwefelkohlenstoff, ohne gebunden zu werden, entweicht; ist die Lösung jedoch zu verdünnt, so ist zur vollständigen Ausfällung des Thiocarbonates eine bedeutend grössere Menge Alkohol erforderlich und das Thiocarbonat fällt auch zu dünnflüssig aus.

Das mittelst Scheidetrichters abgetrennte Thiocarbonat ist, wie erwähnt, von dunkelrother Farbe, etwas trübe, klärt sich

---

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. 123. 67.



jedoch allmählig unter Abscheidung eines schwarzen, wesentlich aus Eisensulfid bestehenden Niederschlages, von dem es durch Filtration zu befreien ist. Der von dem Thiocarbonat abgetrennte Alkohol enthält noch meist kleinere Mengen des Thiocarbonates, die sich nach längerem Stehen abscheiden. Die Ausbeute betrug bei Einhaltung der beschriebenen Bedingungen durchschnittlich 340*g* der Thiocarbonatlösung. Die von den letzten Spuren Schwefelkohlenstoff im Wasserbade befreite Flüssigkeit zeigte bei 17° das specifische Gewicht 1·406 und einen Procentgehalt von 75 an Kaliumthiocarbonat.

Wir haben nun das Verhalten des Kaliumthiocarbonates gegen verschiedene ein- und mehrwerthige Phenole studirt und wollen zunächst die Erfahrungen mittheilen, welche wir bei der so herbeigeführten Anlagerung von CS_2 an Resorcin gesammelt haben.

Resorcindithiocarbonsäure.

Je 20*g* Resorcin wurden mit 40*g* Kaliumthiocarbonates in einem dickwandigen Kölbchen, das mit einem mit Draht überbundenen Korkstopfen verschlossen war, im Wasserbade 12 Stunden hindurch erhitzt. Der Inhalt des Kölbchens färbte sich dabei allmählig dunkelbraunroth. Bei dem Öffnen des Kölbchens zeigte sich schwacher Druck. Die Flüssigkeit wurde nach dem Verdünnen mit Wasser filtrirt und das Filtrat, welches das Kaliumsalz der gebildeten Thiocarbonsäure enthielt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Dabei entweicht Schwefelwasserstoff und es wird die freie Thiosäure in Form eines intensiv gelb gefärbten amorphen Niederschlages gefällt.

Das so gewonnene Rohproduct wurde durch Filtration von der Flüssigkeit getrennt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und dann in Äther aufgenommen, in welchem es sich leicht löst. Durch Ausschütteln mit der hinreichenden Menge wässeriger Natriumcarbonatlösung konnte der Ätherlösung die Thiosäure entzogen werden, während im Äther etwas Resorcin neben kleinen Mengen einer harzartigen Substanz gelöst blieb. Letztere ist wahrscheinlich identisch mit der von Lippmann

und Fleissner beobachteten, doch wurde sie nicht näher untersucht.

Das in der wässerigen Lösung enthaltene Natriumsalz der Dithiosäure wurde abermals mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers blieb ein gelber, undeutlich krystallinischer Rückstand, der im Vacuum scharf getrocknet und aus Schwefelkohlenstoff, in welchem er sich nur schwer löste, umkrystallisirt wurde. Die so gewonnenen kleinen Krystalle beginnen schon unter 150° zu sintern und schmelzen bei 150—155° unter gleichzeitiger Schwärzung und Entwicklung von Gasbläschen.

Die Elementaranalyse führte zu folgendem Ergebnisse:

I. 0,1897 *g* lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat 0,3125 *g* CO_2 und 0,0575 *g* H_2O.

II. 0,2532 *g* nach Carius mit HNO_3 zersetzt lieferten eine Flüssigkeit, aus der mit $BaCl_2$ 0·6300 *g* $BaSO_4$ gefällt wurden.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_7H_6O_2S_2$
C	44·91	—	45·16
H	3·37	—	3·22
S	—	34·16	34·40

Die Ausbeute betrug durchschnittlich gegen 45%.

Die Resorcinthiocarbonsäure lässt sich ferner, wenn auch mit einem kleinen Verlust an Ausbeute darstellen, wenn Resorcin mit der doppelten Menge Thiocarbonat einfach am Rückflusskühler durch einige Stunden erhitzt wird.

Die Resorcindithiocarbonsäure reagirt in wässeriger Lösung mit Nitroprussidnatrium nicht; auf Zusatz von Kalilauge färbt sich die Lösung roth; die dunkelviolette Färbung, die den Thiocarbonaten eigen ist, wurde nicht beobachtet. Gegenüber dem Mermet'schen Reagens [1] verhält sich die Thiosäure wie Thiocarbonate. Mermet empfiehlt nämlich eine bis zur Farblosigkeit verdünnte ammoniakalische Nickellösung zum Nachweis

[1] Compt. rend. 81. 344. — Bull. soc. chim. [2] 24, 433.

der Thiocarbonate, und erwähnt, dass sich minimale Mengen der letzteren an der auftretenden johannisbeerenrothen Färbung (teinte groseille) erkennen lassen.

Zur Entscheidung der Frage, welche von den theoretisch möglichen Dithiocarbonsäuren vorliege, ob überhaupt nur eine oder gleichzeitig sich mehrere bilden, war es nöthig, wo möglich, durch Überführung der CSSH-Gruppe in die COOH-Gruppe zu bekannten Dioxybenzoësäuren zu gelangen. In dieser Hinsicht konnten die Untersuchungen von Senhofer und Brunner werthvolle Anhaltspunkte bieten.

Diese Forscher haben bei ihren Studien über das Verhalten des Resorcins zu Ammoniumcarbonat aus dem Reactionsproduct ein Gemenge von Ammoniaksalzen dreier verschiedener Säuren abgeschieden. Beim Digeriren des durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuregemisches gingen zwei der Säuren in Lösung. Die zuerst auskrystallisirende, von Senhofer und Brunner als α-Dioxybenzoësäure bezeichnet, erwies sich als identisch mit der Säure von Max Ascher[1] und der Resorcylsäure von Tiemann und Parrisius,[2] die eine *m*-Dioxybenzoësäure ist (1, 2, 4). Dieselbe krystallisirt, je nach der Temperatur, mit $^1/_2$, $1^1/_2$ und 3 Molecülen Wasser; mit Eisenchlorid gibt sie eine intensiv blutrothe Farbenreaction. Senhofer und Brunner geben den Schmelzpunkt zu 194—200° an, während Tiemann und Parrisius[3] denselben bei 204—206° beobachtet haben.

Die aus der Mutterlauge gewonnene, von Senhofer und Brunner β-Dioxybenzoësäure benannte Säure krystallisirte mit 1 Molecül Wasser, gibt eine blaue Eisenreaction und beginnt schon bei 135° sich in Resorcin und Kohlensäure zu spalten.

Die bei der Digestion des Rohproductes mit heissem Wasser nicht gelöste Säure war eine Dioxydicarbonsäure, von den Autoren α-Resodicarbonsäure genannt und verschieden von der Resorcendicarbonsäure von Tiemann und

---

[1] Annalen Chem. und Pharm. 61. S. 11.

[2] Berichte XII. 998.

[3] Berichte XIII. 2360.

Lewy[1]; schmilzt bei 276°; mit Eisenchlorid gibt sie eine blutrothe Färbung.

Lippmann und Fleissner sind durch Entschwefelung ihrer, mittelst Xanthogenat gewonnenen Säure ausschliesslich zu der *m*-Dioxybenzoësäure gelangt. Wir haben, um den directen Vergleich der mit Thiocarbonat gewonnenen Säure mit der von den genannten Forschern dargestellten zu erleichtern, das von ihnen angewandte Verfahren der Entschwefelung benützt.

Überführung der Resorcindithiocarbonsäure in Dioxybenzoësäure.

Ein Theil der Thiosäure wurde mit der vierfachen Menge Ätzkali und etwa zwei Theilen Wasser in einer Silberschale auf dem Sandbade erhitzt. Bei 120° beobachteten wir übereinstimmend mit Lippmann und Fleissner den Farbenumschlag ins Braune; doch wurde vorsichtshalber bis 135° erhitzt. Das etwas abgekühlte, aber noch immer flüssige Reactionsproduct wurde in etwa einen Liter kalten Wassers eingetragen und die so verdünnte Lösung von den festen Verunreinigungen abfiltrirt. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fiel eine kleine Menge bräunlichen Niederschlages heraus, während Ströme von Schwefelwasserstoff entwichen; dieser Niederschlag wurde, da er in zu kleiner Menge vorlag und sich überdies schwefelhältig erwies, nicht weiter berücksichtigt. Das Filtrat wurde bis zur Erschöpfung mit Äther extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine feste, gelblich gefärbte, deutlich krystallinische Masse.

Senhofer und Brunner, sowie Lippmann und Fleissner haben beobachtet, dass in dem Reactionsproduct eine durch Bleiacetat fällbare Substanz enthalten ist, ohne sich über die Natur dieser Substanz auszusprechen. Da es von Vortheil war, diese Substanz aus dem Rohproducte auszuscheiden, so wurde der nach dem Abdunsten des Äthers enthaltene Rückstand in heissem Wasser gelöst und die Lösung mit

[1] Berichte X. 2210.



neutraler Bleiacetatlösung gefällt, wobei sich ein gelblicher Niederschlag abschied. Derselbe wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, nach Entfernung des Bleisulfides eingeengt und der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die hiebei erhaltenen 4 Krystallpartien wurden jede für sich zum Zwecke weiterer Reinigung in Wasser gelöst und neuerlich mit Bleiacetatlösung behandelt, wobei immer wieder Fällungen auftraten; die einzelnen Filtrate wurden mit Thierkohle bis zur vollständigen Farblosigkeit der jeweilig ausgeschiedenen Krystalle gekocht. Eine Verschiedenheit in den einzelnen Fractionen konnte nicht nachgewiesen werden, vielmehr zeigten alle übereinstimmend den Schmelzpunkt 204—205°, sowie die blutrothe Reaction mit Eisenchlorid und die violette, rasch ins Rothbraune übergehende Färbung mit Chlorkalklösung.

Die Krystalle aller Fractionen hatten die Form prismatischer Nadeln. Eine Wasserbestimmung führte zu folgendem Resultate:

0,4813 *g* zwischen Filtrirpapier getrockneter Substanz verloren bei 100° 0,0711 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet aus $C_7H_6O_4+1^1/_2H_2O$
H_2O-Verlust......	14·77	14·91

Zur weiteren Identificirung mit Dioxybenzoësäure wurde das Silbersalz analysirt:

0,4889 *g* im Vacuum getrockneten, durch Wechselzersetzung von Ammoniumsalz und Silbernitrat dargestellten Salzes hinterliessen nach dem Glühen 0,2033 *g* metallischen Silbers.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5O_4Ag$
Ag	41·58	41·38

Aus einer Partie der Krystalllösung, welche nicht der freiwilligen Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen blieb, sondern einer Temperatur von circa 60° ausgesetzt wurde, schieden sich sternförmig gruppirte kleine Drusen aus. Da nun die Vermuthung vorlag, dass bei sonstiger Identität der Substanz die Verschiedenheit der Krystallform durch einen verschiedenen Krystallwassergehalt bedingt sei, wurde auch bei diesen Krystallen die Wasserbestimmung ausgeführt:

0,1055 *g* lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0065 *g* von ihrem Gewichte.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet aus $C_7H_6O_4+{}^1/_2H_2O$
H_2O-Verlust......	6·15	5·52

Aus der bei der erwähnten fractionirten Krystallisirung gewonnenen letzten Mutterlauge schieden sich nach dem Einengen röthlich gefärbte Kryställchen ab, die einen Schmelzpunkt von 105° zeigten. Wiewohl dieser constante Schmelzpunkt auf Resorcin hindeutet, konnten wir uns nicht begnügen, die ausschliessliche Gegenwart desselben anzunehmen, da eine Lösung der Krystalle Eisenchlorid intensiv blutroth färbte. Um etwa noch vorhandene Dioxybenzoësäure abzuscheiden, wurden die Krystalle in Äther gelöst und die Lösung mit einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt, das nur einen kleinen Theil der Substanz aufnahm, während der grösste Theil in Äther überging und nach dem Abdunsten desselben durch den Schmelzpunkt (105°) und die rein blaue Färbung mit Eisenchlorid als Resorcin erkannt wurde. Aus der wässerigen Natriumsalzlösung wurde die vorhandene Säure mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Äthers, Lösen des Rückstandes im Wasser, Reinigung mit Bleiacetat und Thierkohle zeigten die schliesslich farblos erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von 158—160°; die Lösung derselben färbte Eisenchlorid roth-violett.

Senhofer und Brunner bemerken gelegentlich der von ihnen als β-Dioxybenzoësäure (1, 2, 6) bezeichneten Säure, dass

dieselbe einen Schmelzpunkt von 148—167° zeige und mit »sehr verdünnter Eisenchloridlösung eine violette, mit concentrirter eine höchst intensive, rein blaue Farbenreaction« gebe. Wenn auch der Schmelzpunkt der von uns isolirten Säure in die sehr weiten von Senhofer und Brunner angegebenen Grenzen fällt, so können wir uns doch nicht entschliessen, ohne Weiteres die Identität der von uns isolirten Säure mit der β-Dioxybenzoësäure anzunehmen und dies um so weniger, als wir die intensive, rein blaue Reaction mit Eisenchlorid nicht beobachten konnten; leider war die Menge unseres Productes so gering, dass wir vorläufig von einer genauen Untersuchung absehen mussten.

Wir haben früher erwähnt, dass, wiewohl nach den vorliegenden Angaben die Dioxy- (1 : 3) benzoësäuren durch Bleiacetat nicht fällbar sind, doch bei der zum Zwecke der Reinigung vorgenommenen Fällung mit Bleiacetat gelbe Niederschläge entstehen. Dieselben enthalten, wie wir uns überzeugten, immer noch grosse Mengen des Bleisalzes der *m*-Dioxybenzoësäure, welche wohl nur mechanisch mitgerissen sein dürften, und dies erklärt die grossen Verluste bei der Reinigung der Säure nach dem angegebenen Verfahren. Die Menge des Niederschlages lässt sich jedoch verringern, und die Ausbeute an der Dioxybenzoësäure erhöhen, wenn man die Lösung vor der Fällung mit Essigsäure ansäuert. Immerhin ist dieses Verfahren nicht zu empfehlen, weil dann wieder etwas von der fällbaren Substanz in Lösung bleibt und die Reinigung der Dioxybenzoësäure erschwert wird.

Um über die Natur der durch Bleiacetat fällbaren Substanz Aufschluss zu erhalten, wurden die gesammelten Bleiniederschläge in Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die frei gemachten Säuren in Äther aufgenommen, der Äther verjagt, der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure stark angesäuert und neuerlich mit Bleiacetat gefällt. Der grösste Theil der Säure blieb in Lösung und der Niederschlag war bei weitem geringer und dunkler gefärbt. Die Procedur der Zerlegung mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Äther wurde wiederholt; es hinterblieb nach der Verjagung des Äthers eine amorphe, bräunliche Masse, welche im kochenden

Wasser nur theilweise löslich war. Der in Wasser lösliche Theil gab mit Bleiacetat eine gelbe Fällung und wurde durch Eisenchlorid nicht merklich verändert, jedenfalls beobachteten wir weder eine violette noch blaue Färbung. Der in Wasser unlösliche Theil stellt eine in siedendem Wasser schmelzende, braune, harzartige Substanz dar.

Senhofer und Brunner behandelten die im Wasser suspendirten Bleiniederschläge mit Schwefelwasserstoff und schüttelten dann die wässerige Flüssigkeit mit Äther aus. Sie bemerken, dass der nach dem Abdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand so gering war, dass sie von einer weiteren Untersuchung absehen mussten, erwähnen aber, dass die wässerige Lösung desselben durch Eisenchlorid rein blau gefärbt wurde. Wir haben es vorgezogen, die Zerlegung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure vorzunehmen, da wir uns überzeugten, dass Schwefelwasserstoff nur unvollkommene Zerlegung herbeiführt. Leider war auch in unserem Falle die erhaltene Menge Substanz so gering, dass wir vorläufig auf die nähere Untersuchung derselben verzichten und die Aufklärung der Ursache des verschiedenen Verhaltens zu Eisenchlorid gegenüber dem Senhofer-Brunner'schen Product einem späteren Zeitpunkt vorbehalten müssen.

Im allgemeinen können wir sagen, dass die Reaction von Kaliumthiocarbonat auf Resorcin zu demselben Resultate führt, wie sie Lippmann und Fleissner bei Anwendung von Kaliumxanthogenat erhalten haben, dass sich somit hauptsächlich *m*-Dioxybenzoësäure 1:2:4 bildet. Eine Dioxydicarbonsäure konnte bei der Untersuchung des entschwefelten Productes nicht nachgewiesen werden, wohl aber deutet der Schmelzpunkt (158—160°) des einen aufgefundenen Nebenproductes auf die Gegenwart einer Dioxybenzoësäure 1:2:6, die jedoch nur in sehr geringer Menge vorgefunden wurde und deren schwefelhaltiges Analogon sich bei der erwähnten Reaction gebildet haben dürfte.

Lippmann und Fleissner haben sich darauf beschränkt, die Wirkung des Xanthogenates auf *o*-Oxychinolin, Resorcin und Pyrogallol zu studiren, und erwähnen nebenbei, dass sie auch bei Hydrochinon und Orcin günstige Erfolge erzielten.

Das Studium der Derivate der Dithiocarbonsäuren wurde nicht angestrebt und es ist auch seit der im Jahre 1889 erfolgten letzten diesbezüglichen Arbeit Lippmann's keine weitere Publication erfolgt. Wir glauben deshalb mit der Mittheilung nicht zurückhalten zu sollen, dass wir mit dem Studium verschiedener Derivate der Dithiocarbonsäuren beschäftigt sind, und hoffen über die diesbezüglichen Resultate bald berichten zu können.

Noch möge erwähnt werden, dass während Senhofer und Brunner ihre Reaction nur auf mehrwerthige Phenole ausdehnten, wir uns überzeugten, dass das Kaliumthiocarbonat auch mit einwerthigen Phenolen reagirt. Hervorzuheben ist in dieser Hinsicht ein Versuch mit α-Naphtol. Dasselbe ist in seinem Verhalten zu Carbonaten überhaupt nicht näher studirt worden. Wir haben uns überzeugt, dass bei anhaltendem Erhitzen von α-Naphtol mit Kaliumhydrocarbonat oder Ammoniumcarbonat keine oder nur minimale Einwirkung statthat, während bei der unter den gleichen Bedingungen erfolgten Verwendung von Kaliumthiocarbonat die Reaction gut verläuft. Über die Natur der aus α-Naphtol erhaltenen Thiosäure, sowie über andere Thiosäuren, werden wir in einer nächsten Mittheilung berichten.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XVI. SITZUNG VOM 7. JULI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft V (Mai 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Hofrath L. K. Schmarda übersendet eine Abhandlung des Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, unter dem Titel: »Neue Arten der Gattung *Phytoptus* Duj. und *Cecidophyes* Nal.«

Das w. M. Herr Oberbergrath E. v. Mojsisovics übergibt ein Schreiben von Dr. C. Diener ddo. Munshiari (Kumaon) 4. Juni 1892, welches einen weiteren kurzen Bericht über dessen geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya enthält.

Der Secretär legt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Herrn I. E. Pfiel, Chemiker in Wien, vor, welches angeblich die Beschreibung der Art und Erzeugung eines neuen Düngmittels mit besonderer Empfehlung desselben zur Anwendung gegen die Reblaus enthält.

Das w. M. Herr Hofrath A. Kerner v. Marilaun überreicht eine Abhandlung von Dr. Karl Fritsch: »Über einige südwestasiatische *Prunus*-Arten des Wiener botanischen Gartens«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. K. Natterer, betitelt: »Chemische Untersuchungen im östlichen Mittelmeer« (II. Abhandlung), als Ergebniss der im Sommer 1891 auf S. M. Schiff »Pola« vorgenommenen zweiten Tiefsee-Expedition in der Umgebung von Kreta.

Herr Dr. Richard R. v. Wettstein, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung mit dem Titel: »Die fossile Flora der Höttinger Breccie«, in der er die Resultate seiner in den letzten fünf Jahren, zum Theil mit Subventionirung der kaiserlichen Akademie, durchgeführten Untersuchung dieser Ablagerung niederlegt.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Documents relatifs à l'Unification de l'Heure et à la légalisation du nouveau mode de mesurer le temps. Imprimés par ordre du Parlement. Ottawa, 1891; 8°.

Lepsius, R., Geologie von Deutschland und den angrenzenden Gebieten. Handbücher zur deutschen Landes- und Volkskunde. Bd. I. (Mit 1 geolog. Karte, 1 Profil-Tafel und 136 Textfiguren). Stuttgart, 1892; 8°.

XVII. SITZUNG VOM 14. JULI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III und IV (März und April 1892), Abtheilung I, ferner das Heft IV und V (April und Mai 1892), Abtheilung II. b, des 101. Bandes der Sitzungsberichte vor.

Das Präsidium der k. böhmischen Kaiser Franz Josef-Akademie der Wissenschaften, Literatur und Kunst in Prag übermittelt die aus Anlass der Gründung dieser Akademie geprägte Gedenkmedaille.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz von Prof. Dr. I. Klemenčič und Dr. Paul Czermak, betitelt: »Versuche über die Interferenz elektrischer Wellen in der Luft«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner übergibt eine Abhandlung: »Untersuchungen über den Einfluss der Lage auf die Gestalt der Pflanzenorgane. Erste Abhandlung: Die Anisomorphie der Pflanzen«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Titus Schindler: »Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Trimethyläthylidenmilchsäure«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine Abhandlung des Prof. J. Tesař an der k. k. deutschen Staatsgewerbeschule in Brünn: »Über ein Paar unicursaler Degenerirungs-Curven dritter Ordnung des Normalen-Problems und das Normalen-Problem einer confocalen Kegelschnittschaar«.

Das w. M. Herr Prof. Sigmund Exner überreicht eine im physiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Untersuchung von stud. med. J. Weidenfeld, betitelt: »Versuche über die respiratorische Function der Intercostalmuskeln. I. Abhandlung. Der Einfluss der Intercostalmuskeln auf die Capacität des Thorax«.

Herr Prof. Sigmund Exner überreicht ferner eine Abhandlung von Dr. L. Réthi in Wien: »Über die Nervenwurzeln der Rachen- und Gaumenmuskeln«.

Herr Dr. Jos. Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, theilt kurz als histologisches Novum das Vorkommen von Drüsen im menschlichen Nebenhoden mit.

XVIII. SITZUNG VOM 21. JULI 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft III—V (März—Mai 1892) des 101. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte, ferner das Heft VI (Juni 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Das w. M. Herr Prof. L. Pfaundler übersendet eine vorläufige Mittheilung aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Graz, in welcher Herr Dr. H. Luggin über Versuche, welche sich auf das Potential von Metallen im ersten Augenblick der Berührung mit einem Elektrolyten beziehen, berichtet.

Das c. M. Herr Prof. L. Gegenbauer in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Über die aus den vierten Einheitswurzeln gebildeten primären ganzen complexen Zahlen«.

Das c. M. Herr Prof. H. Weidel übersendet folgende zwei Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien:

1. »Über die Esterificirung der Opiansäure«, von Dr. R. Wegscheider.
2. »Über die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff«, von A. Perlmutter.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über die Änderung der Capillaritätsconstanten des Quecksilbers mit der Temperatur«, von Dr. Gustav Jäger in Wien.

2. »Vorläufiger Bericht über die Dendroiden des böhmischen Silurs«, von Dr. A. J. Jahn, d. Z. in Pardubitz (Böhmen).

Das w. M. Herr Oberbergrath E. v. Mojsisovics übergibt ein Schreiben von Dr. C. L. Griesbach aus Milam, Camp viâ Almora (Kumaon), vom 13. Juni 1892, welches weitere Mittheilungen über dessen geologische Forschungsreise nach dem centralen Himalaya berichtet.

Das w. M. Herr Hofrath Director F. Steindachner überreicht eine Abhandlung: »Über zwei noch unbeschriebene *Nototrema*-Arten aus Ecuador und Bolivia«.

Herr Hofrath Steindachner legt ferner eine Abhandlung des Herrn Karl Koelbel: »Ein neuer ostasiatischer Flusskrebs« vor.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung vom Herrn k. u. k. Oberstlieutenant H. Hartl: »Bestimmung von Polhöhe und Azimuth auf der Sternwarte in Athen«.

Herr Director E. Weiss überreicht ferner eine von ihm ausgeführte Untersuchung über die systematischen Differenzen einiger südlicher Sternkataloge, deren gegenseitiges Verhalten noch nicht näher bekannt war.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht zwei Abhandlungen aus dem chemischen Institute der Universität Graz:

1. »Über Umwandlungen des Cinchonins«, von Dr. Gustav Pum.
2. »Die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin«, von Dr. Georg Neumann.

Ferner überreicht Herr Prof. Ad. Lieben folgende vier von Prof. Dr. Guido Goldschmiedt eingesendete Abhandlungen aus dem chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag:

1. »Über das Laudanin«, von Guido Goldschmiedt.
2. »Zur Kenntniss der Papaverinsäure«, von G. Goldschmiedt und F. Schranzhofer.

3. »Über das Mekoninmethylphenylketon«, von Franz v. Hemmelmeyr.

4. »Eine neue Synthese der Isoäpfelsäure«, von Dr. Karl Brunner, Privatdocent an der k. k. deutschen Universität.

Herr W. Meyerhoffer überreicht eine Arbeit aus dem II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen«.

Über die Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Trimethyläthylidenmilchsäure

von

Titus Schindler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure von mässiger Temperatur suchte C. Glücksmann[1] aus der β-Trimethyläthylidenmilchsäure, die durch Reduction mittelst nascirendem Wasserstoff aus Trimethylbrenztraubensäure, einem Oxydationsproduct des Pinacolins, dargestellt worden war, den bis dahin unbekannten Trimethylacetaldehyd darzustellen. Es gelang demselben auch thatsächlich zu einem Körper zu kommen, dessen Eigenschaften und molekulare Zusammensetzung dem zu erwartenden Aldehyd entsprechen konnten, dessen Oxydationsproduct jedoch anstatt der erwarteten Trimethylessigsäure den erhaltenen Zahlen zufolge Essigsäure, neben Kohlensäure war.

Da es dem genannten Forscher theils an nöthigem Ausgangsmaterial gebrach, theils andere Gründe ihn an der Fortsetzung seiner Untersuchungen hinderten, so habe ich im Einverständniss mit demselben den obigen Körper zum Gegenstande meines Studiums gemacht und will in Kürze die erhaltenen Resultate hier mittheilen.

---

[1] M. 1891, p. 356.

Die Darstellung der β-Timethyläthylidenmilchsäure, welche den Ausgangspunkt für die Darstellung des zu untersuchenden Körpers bildet, erfolgte genau nach der Vorschrift, die a. a. O. gegeben ist. Es wurden 375 *g* Pinakonhydrat durch verdünnte Schwefelsäure in Pinakolin übergeführt, das so gewonnene Product durch Oxydation mittelst alkalischem Permanganats in Trimethylbrenztraubensäure verwandelt und durch Natriumamalgam letztere zu Trimethyläthylidenmilchsäure reducirt. Bei der weiter folgenden Behandlung der Trimethylmilchsäure mit Schwefelsäure hielt ich mich ebenfalls genau an die Vorschrift Glücksmann's; ich gelangte auch thatsächlich zu einem ölartigen in Wasser ziemlich wenig löslichem Körper von aldehydartigem Geruch, welcher den angegebenen Siedpunkt von 94° C. zeigte; jedoch konnte ich bei der Fractionirung keine Fraction beobachten, die bei höherer Temperatur (wie Glücksmann gefunden hat) siedet, noch zeigte die bei der angegebenen Temperatur siedende Flüssigkeit die Eigenschaft ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, die Farbe der durch SO_2 entfärbten Fuchsinlösung zu regeneriren etc. Dieser Mangel an Eigenschaften, die für Aldehyde im allgemeinen so charakteristisch sind, das indifferente Verhalten gegen Alkali, der scheinbar anormale Verlauf der Oxydation, sowie die bedeutende Verschiedenheit des Siedpunktes von dem des inzwischen von Tissier aus Trimethylessigsäurechlorid durch Reduction gewonnenen Productes (S. P. 78°) legten die Vermuthung nahe, dass ein Isomeres des Trimethylacetaldehyds vorliege.

Der fragliche Körper ist auch thatsächlich das isomere Methylisopropylketon, wie aus den nachstehenden Proben ersichtlich ist.

Als specifisches Gewicht wurde für den sorgfältig getrockneten und constant siedenden Körper gefunden für 0° C. 0·823. Wischnegradsky[1] gibt für dieselbe Temperatur 0·822 an.

Ferner ist für das Methylisopropylketon sein Verhalten gegen Kaliumbisulfit charakteristisch. Das Keton gibt erst nach

[1] A. 190, 338.

langem und heftigem Umschütteln mit einer höchst concentrirten Bisulfitlauge einen krystallinischen Niederschlag, der sich hiebei plötzlich bildet. Ich habe bei der Darstellung der Bisulfitverbindung auf das geschilderte Verhalten geachtet und volle Übereinstimmung gefunden. Schliesslich habe ich durch Einwirkung von Hydroxylamin das Ketoxim dargestellt und dafür den angegebenen Siedepunkt von 153° C. gefunden.

Die von Glücksmann beobachteten Aldehydreactionen dürften wohl von einer Verunreinigung (möglicherweise mit Trimethylacetaldehyd) herrühren.

Bei der Einwirkung von 90%iger Schwefelsäure von 50° C. auf Trimethylmilchsäure findet demnach eine interessante Umlagerung statt, so dass aus:

$$\begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{anstatt} \quad \begin{array}{l} C(CH_3)_3 \\ | \\ CHO\,H \\ | \\ CO\,O\,H \end{array} \qquad \begin{array}{l} CH_3\;CH_3 \\ \;\;\diagdown\!\diagup \\ \;\;CH \\ \;\;| \\ \;\;CO + CO + H_2O \\ \;\;| \\ \;\;CH_3 \end{array}$$

Trimethylmilchs. Trimethylacetaldehyd Methylisopropylketon

entsteht.

Es zeigt sich hier eine ähnliche Erscheinung wie bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf Pinakon, indem

$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ COH & - & OHC \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{ccc} & CH_3 & \\ & | & \\ CH_3 - & C & - CH_3 \\ & | & \\ & CO & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array}$$

liefert.

Da der Fall nicht ausgeschlossen schien, dass die Trimethylmilchsäure im Laufe der Operationen, die zu ihrer Darstellung führen, bereits eine Umlagerung durchgemacht habe, so war es nöthig, die Existenz der drei an ein C gebundenen Methylgruppen in derselben nachzuweisen. Zu diesem

Zwecke wurde die Säure der Oxydation unterworfen. 5 *g* wurden mit der erforderlichen Menge Chromsäuregemisch oxydirt. Nach beendeter Einwirkung wurde das Oxydationsgemisch verdünnt und die entstandene flüchtige Säure mit Wasserdampf überdestillirt. Das Destillat wurde im Vacuum über Schwefelsäure eingeengt und gab Krystalle, die den Schmelzpunkt der Trimethylessigsäure, nämlich 35·5° C. zeigten. Ein Theil der Krystalle wurde im Calciumsalz übergeführt, an welchem eine Krystallwasser- und Calciumbestimmung vorgenommen wurde.

1·4450 *g* zwischen Filtrirpapier ausgepressten und trockenen Salzes gaben beim Erhitzen auf 126° C. 0·3179 H_2O = 22%, während sich für $[(CH_3)_3C-COO]_2Ca + 4H_2O$[1] 22·93% berechnen. Beim Glühen des krystallwasserfreien Salzes ergaben 1·1271 *g* 0·2650 *g* CaO.

	Gefunden	Berechnet
CaO.....	23·51%	23·14%

Die gefundenen Zahlen stimmen auf Trimethylessigsäure.

Demnach enthält die Trimethylmilchsäure die drei Methylgruppen an ein C gebunden und die erwähnte Umlagerung erfolgt thatsächlich erst durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Trimethylmilchsäure.

Ein Versuch, den Trimethylacetaldehyd aus Trimethylmilchsäure durch Einwirkung von Salzsäure zu gewinnen, schlug fehl; weder in der Kälte, noch in der Siedhitze wird Trimethylmilchsäure von Salzsäure angegriffen. In beiden Fällen konnte ich die unveränderte Säure zurückgewinnen.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. A. Lieben für die Unterstützung, die er mir bei Ausführung dieser Arbeit angedeihen liess, meinen besten Dank auszusprechen.

[1] Friedel und Silva, B. 6, S. 826; Butlerow gibt $5H_2O$ an.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin

von

G. Neumann.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Universität in Graz.

Wie Herr Prof. Dr. Skraup schon seinerzeit[1] mitgetheilt hat, habe ich die Untersuchung der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Cinchonidin studirt.

Das verwendete Cinchonidin wurde aus dem käuflichen Sulfat dargestellt. Es erwies sich durch die Weinsäurereaction als reines Cinchonidin. Der Schmelzpunkt der Base lag bei 206°.

Darstellung von Trihydrojodcinchonidin.

Wurde getrocknetes Cinchonidin $2^1/_2$ Stunden lang mit dem fünffachen Gewicht Jodwasserstoffsäure (S. G. 1·7), welche mit Phosphor entfärbt war, erhitzt, so entstand ein hellgelber fester Körper in einer bernsteingelben Flüssigkeit.

Nachdem die Jodwasserstoffsäure im Vacuum vertrieben worden war, blieb ein gelber, bisweilen orangefarbener Kuchen im Destillationsgefäss. Dieser wurde entweder vorher mit absolutem Alkohol herausgeschwemmt und abgesaugt oder direct durch Kochen mit 50%igem Alkohol aufgelöst und filtrirt. In der erkalteten Lösung fanden sich reichlich Krystalle, welche, nochmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, bei 138 bis 140° glasig durchsichtig wurden und bei 216° schmolzen und sich gleich darauf zersetzten.

Das so entstandene Product bildet, wiederholt aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, gelblich weisse Nadeln,

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 431.

welche ziemlich lichtempfindlich sind, dieses aber umso weniger, je reiner sie sind. Bei höherer Temperatur im Trockenkasten wird die Verbindung ebenfalls leicht zersetzt, indem sich das Präparat braun färbt. Aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation fallen nach einigem Stehen neben der festen krystallisirten Verbindung braunrothe harzige Producte aus, die sich nicht reinigen liessen. Auch beim Eindampfen der verdünnten alkoholischen Mutterlaugen entstehen ähnliche harzige Ausscheidungen.

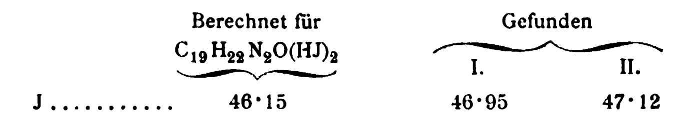
I. 0·2345 *g* des über Schwefelsäure getrockneten Productes gaben 0·2443 *g* AgJ.
II. 0·2045 *g* lieferten 0·2144 *g* AgJ.
III. 0·1653 *g* trockene Verbindung gaben 0·2057 *g* CO_2 und 0·0563 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C.........	33·69	—	—	33·94
H	3·68	—	—	3·79
J	56·16	56·29	56·65	—

Also war die Verbindung ein Trihydrojodcinchonidin.

Bei Anwendung von weniger Jodwasserstoff oder kürzerem Erhitzen (1/2—1stündigem) ist die Umwandlung des Cinchonidins nicht vollständig. Bei längerem Erhitzen (7stündigem) entsteht im Wesentlichen dasselbe Additionsproduct, aber neben diesem viel harzige Producte. In einem Falle, wo acht Stunden mit Jodwasserstoffsäure von geringerer Concentration (1·6) erhitzt wurde, schied sich beim Erkalten ein rothes Öl ab, welches über Nacht erstarrte und nach dem Waschen mit absolutem Alkohol eine orangegelbe Masse bildete. Wurde dieser Körper aus 50%igem Alkohol umkrystallisirt, so entstanden Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats. Sie schmolzen bei 220° unter Schwärzung und Gasentwicklung.

I. 0·3330 *g* Substanz gaben 0·2894 *g* AgJ.
II. 0·1590 *g* lieferten 0·1385 AgJ.



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden	
		I.	II.
J	46·15	46·95	47·12

Also scheint die erhaltene Verbindung Dihydrojodcinchonidin zu sein. Sie wurde nicht weiter untersucht.

Beim $2^1/_2$stündigen Erwärmen von Cinchonidin mit der 11fachen Menge Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·96 blieb nach dem Erkalten die Flüssigkeit klar. Nach dem Abdestilliren der Jodwasserstoffsäure im Vacuum hinterblieben Krystalle, die sich identisch mit den früher beschriebenen mit Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·7 erhaltenen erwiesen.

I. 0·2895 *g* Verbindung lieferten 0·2868 *g* AgJ.
II. 0·4163 Substanz gaben 0·4098 *g* AgJ.
III. 0·2849 Verbindung derselben Provenienz entwickelten 0·3341 *g* CO_2 und 0·1045 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33·69	—	—	35·49
H	3·68	—	—	4·08
J	56·16	53·53	53·20	—

Dieses Product gibt mit Ammoniak zerlegt auch dieselben Umsetzungsproducte wie das mit Jodwasserstoffsäure vom S. G. 1·7 dargestellte.

Zersetzung von Trihydrojodcinchonidin durch Ammoniak.

Wird die Additionsverbindung mit wenig Alkohol angerührt und ein Molekül alkoholisches Ammoniak hinzugefügt, so löst sich beim Schütteln alles auf und die nahezu entfärbte Lösung scheidet bei längerem Stehen ein feines Krystallpulver ab. Werden zwei Moleküle Ammoniak verwendet, so tritt Krystallisation nahezu augenblicklich ein.

Die auf die erste Art erhaltenen Fällungen sind in vielem heissen Wasser löslich, fallen beim Abkühlen lichtgelb harzig aus und werden beim Reiben mit einem Glasstabe fest und nahezu weiss. Die Substanz schmilzt bei 184° und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 221°. Am Lichte färbt sie sich besonders im feuchten Zustande bald dunkelgelb.

0 2852 *g* Verbindung lieferten 0·2045 *g* AgJ oder 38·74% $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$ enthält 46·15% J. Also war die Fällung nicht reines Dihydrojodcinchonidin.

Die durch Anwendung von zwei Molekülen Ammoniak ausgefällte Verbindung ist in Alkohol auch in der Hitze sehr schwer löslich und zersetzt sich beim längeren Erwärmen. Direct ausgefällt, mit Alkohol gewaschen und im Vacuum getrocknet, schmilzt sie bei 166°. In warmen Alkohol rasch gelöst und mit Wasser ausgefällt, verflüssigte sie sich bei derselben Temperatur; ebenso auch wenn sie in 50%igem Weingeist unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und mit Ammoniak wieder ausgefällt wurde.

I. 0·1639 *g* verbrannten zu 0·3215 *g* CO_2 und 0·0837 *g* H_2O.
II. 0·2340 Substanz von der zweiten Darstellung lieferten 0·1310 *g* AgJ.
III. 0·2269 derselben Substanz gaben 0·4206 *g* CO_2 und 0·1128 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)$	Gefunden I.	II.	III.
C	54·03	53·80	—	51·31
H	5·45	5·69	—	5·55
J	30·09	—	30·24	—

Das direct erhaltene Additionsproduct aus Cinchonidin und Jodwasserstoffsäure ist demnach das zweifach jodwasserstoffsaure Salz eines Hydrojodcinchonidins, aus welchem beim vorsichtigen Zerlegen mit Ammoniak das einfach jodwasserstoffsaure Salz abgeschieden wird.

Bei einigen Versuchen war der Verlauf indess etwas anders. Nach Zusatz von zwei Molekülen Ammoniak war dann auch nach längerem Stehen wenig ausgefallen und aus der alkoholischen Lösung schieden sich nach Zusatz von Wasser harzige Fällungen aus, die allmählig erstarrten.

I. 0·2845 *g* im Vacuum über Schwefelsäure bei Lichtabschluss getrocknete Substanz gaben 0·2371 *g* AgJ.
II. 0·2216 *g* verbrannten zu 0·3340 *g* CO_2 und 0·0923 *g* H_2O.

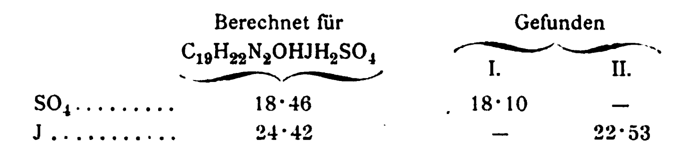
	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden I.	II.
C	41·47	41·11	—
H	4·36	—	4·63
J	46·15	—	44·98

Es ist also trotz des Überschusses von Ammoniak bloss ein Molekül JH abgespalten worden und es entstand Dihydrojodcinchonidin.

Hydrojodcinchonidinsulfat: Wurden $3 g$ Hydrojodcinchonidin mit der für ein normales Salz berechneten Menge, d. h. $6 \cdot 3 cm^3$ $1 \cdot 1$ fach normal Schwefelsäure behandelt, so wurde anfangs die Mischung klar, bald aber breiähnlich Die abgesaugte und mit absolutem Alkohol gewaschene Menge löste sich nur schwierig in $96^0/_0$igem Alkohol und schied beim Verdunsten auch im Vacuum über Schwefelsäure ein Harz aus.

Zur Darstellung des Hydrosulfats wurden $3 g$ Base mit $12 \cdot 6 cm^3$ $1 \cdot 1$ fach normal Schwefelsäure gemischt. Es schied sich nach kurzer Einwirkung ein krystallinischer Körper aus, der nach dem Absaugen, Waschen mit absolutem Alkohol und Lösen in $25^0/_0$igem Alkohol im Vacuum über Schwefelsäure in weissen Blättchen krystallisirte.

I. $0 \cdot 3302 g$ Salz lieferten $0 \cdot 1454 g$ $BaSO_4$.
II. $0 \cdot 2583$ Salz gaben $0 \cdot 1079 g$ AgJ.



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJH_2SO_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
SO_4	18·46	18·10	—
J	24·42	—	22·53

Also war das Salz Hydrojodcinchonidinhydrosulfat.

Auch aus dem Hydrojodcinchonidinjodhydrat bildete sich beim Vermischen mit der 1 Mol. entsprechenden Menge von dreifach normal Schwefelsäure, eine weisse krystallinische Verbindung. Sie wurde abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und aus $25^0/_0$igem Alkohol umkrystallisirt. Die anfänglich weissen Krystallnadeln zersetzten sich leicht im Exsiccator, auch bei Lichtabschluss. Von der analytischen Untersuchung wurde daher Abstand genommen.

Zersetzung von Hydrojodcinchonidin durch alkoholisches Kali.

$11 g$ Hydrojodcinchonidin wurden vier Stunden lang mit $22 g$ Kaliumhydroxyd im $200 g$ $97^0/_0$igem Alkohol im Kolben am Rückflusskühler gekocht. Eine Probe mit Wasser gefällt,

gab dann feine Flocken, welche sich als jodfrei erwiesen. Nunmehr wurde der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rest in viel Wasser gegossen. Das nach einigem Stehen Ausgeschiedene wurde abgesaugt, gewaschen und getrocknet. Äther extrahirte aus dem trockenen Körper nur minimale Mengen einer lange Zeit harzig bleibenden Substanz.

Der in Äther nicht lösliche Theil wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Da die Substanz in 50%igem Alkohol fast unlöslich, in absolutem aber leicht löslich war, wurde 90%iger zum Umkrystallisiren gewählt. Der Schmelzpunkt der Substanz war anfänglich 238° und stieg nach und nach bis 244°. Erst kurz vor dem Schmelzen tritt schwache Färbung ein, die geschmolzene Substanz ist im Capillarrohre durchsichtig.

Unter dem Mikroskop zeigten sich breite Tafeln, welche andere Formen haben als unter denselben Umständen umkrystallisirtes Cinchonidin.

Das neutrale Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat konnte weder aus Wasser noch aus Alkohol krystallisirt erhalten werden. Die Auflösung der Base in 90%igem Alkohol wurde aber durch concentrirte alkoholische Pikrinsäure gefällt. Das ausgeschiedene Pikrat sah unter dem Mikroskop wie sternförmig gruppirte Federn aus.

Um festzustellen, ob die Base mit dem Schmelzpunkt 244° einheitlich ist, wurde das Pikrat in grösserer Menge dargestellt und durch Alkohol in zahlreiche Fractionen gespalten und aus diesen die Basen durch Kochen mit Natronlauge wiedergewonnen. Die gereinigten Pikrate wurden durchwegs bei 181° glasig und schmolzen vollständig bei 204°, die Basen zwischen 241—244°. Die Pikrate waren unter dem Mikroskop alle gleich; aber unähnlich dem Cinchonidinpikrat, welches feine von einem Punkt ausgehende Nadeln bildet, die bei 193° schmelzen. Demnach liegt eine neue Base vor, welche ich zum Unterschied von dem bisher bekannten isomeren Cinchonidin β-Cinchonidin nenne.

I. 0·3014 *g* über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0·8500 *g* Kohlensäure und 0·2020 *g* Wasser.

II. 0·3107 *g* Base einer anderen Darstellung lieferten 0·8850 *g* CO_2 und 0·2175 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C..........	77 51	77·24	77·68
H	7·50	7·46	7·77

Nachdem auch der in Äther lösliche Theil von der Darstellung des β-Cinchonidins durch Überführung in das Pikrat und Wiederausscheiden der Base gereinigt worden war, erwies sich dasselbe gleichfalls als β-Cinchonidin.

β-Cinchonidinoxalat: Wurde β-Cinchonidin mit so viel absolutem Alkohol erhitzt, dass noch ein kleiner Theil der Base ungelöst blieb, und dann die dem neutralen Salz entsprechende Menge Oxalsäure hinzugefügt, so löste sich das entstandene Oxalat vollkommen auf, schied aber beim Erkalten Krystalle aus. Diese wurden aus Wasser umkrystallisirt, an der Luft und dann im Exsiccator getrocknet.

Die Verbindung zeigte sich unter dem Mikroskop als farblose Nadeln, welche an dem einen Ende spitz zulaufen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 118°, der Zersetzungspunkt bei 151°.

0·2105 *g* Salz gaben 0·5340 *g* CO_2 und 0·1100 *g* H_2O.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2C_2O_4$	Gefunden
C..........	70·79	69·19
H	6·79	5·82

β-Cinchonidintartrat: Die Base wurde mit so viel verdünnter Schwefelsäure verrieben, dass nach 24stündigem Stehen ein Theil ungelöst blieb und die Lösung neutral reagirte. Die filtrirte Flüssigkeit, mit einer concentrirten Natriumtartratlösung versetzt, schied weisse ölige Massen aus. Diese wurden fest, sobald sie mit Wasser angerührt wurden. In kochendem Wasser, das nur wenig aufnimmt, löste sich die Verbindung grösstentheils auf und aus dem Filtrat fielen beim Erkalten glänzende Krystalle aus, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Der Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt der Verbindung lag bei 218°.

0·2530 *g* Salz gaben 0·5808 *g* CO_2 und 0·1525 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O\ C_4H_6O_6$	Gefunden
C..........	62·16	62·61
H..........	6·31	6·71

Die Analysen stimmen also für das saure Salz, während nach der Darstellung das neutrale zu erwarten war.

β-Cinchonidinchloroplatinat: Fällt man die salzsaure Lösung des β-Cinchonidins mit Platinchlorid, so scheidet sich ein hellgelbrothes Krystallpulver aus, das in heisser Salzsäure sich löst und dann wieder ausfällt. In zwei unter gleichen Verhältnissen vorgenommenen Darstellungen zeigte die Substanz bei sonst gleichen Eigenschaften verschiedene Zusammensetzung, nämlich einmal die der neutralen, das anderemal der sauren Doppelverbindung.

I. 0·4806 *g* Salz gaben 0·1304 *g* Platin oder 27·15%. $C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ verlangt 27·60% Metall.

II. 0·3796 *g* Salz hinterliessen 0·0758 *g* Platin oder 19·97%. $(C_{19}H_{22}N_2OHCl)_2PtCl_4$ enthält 19·46% Pt.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf β-Cinchonidin.

Aus β-Cinchonidin wurde genau so, wie es zu Anfang dieser Arbeit beschrieben ist, das Trijodadditionsproduct mit Jodwasserstoffsäure (S. G. 1·7) dargestellt. Das erhaltene Product sieht vollständig dem gleich, das aus dem Cinchonidin entstanden war; beide schmelzen und zersetzen sich bei 216°.

Je 2 *g* der Additionsproducte aus Cinchonidin und β-Cinchonidin wurden 40 cm^3 50%igem Alkohol durch Erwärmen gelöst und sich selbst überlassen, indem von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde. Nach vierzig Stunden wurden beide Lösungen bei 10° durch kleine trockene Faltenfilter gegossen und je 30 cm^3 des Filtrats untersucht.

Bei α-Cinchonidin wurden durch Silbernitrat 0·6011 *g* Silberjodid ausgeschieden, bei β-Cinchonidin 0·6199 *g*, also waren bei 10° in 30 cm^3 50%igem Alkohol gelöst 0·5862 *g* Trihydrojodverbindung aus α-Cinchonidin und 0·5914 *g* aus β-Cinchonidin.

Das Additionsproduct aus β-Cinchonidin gab, mit zwei Molekülen alkoholischem Ammoniak zersetzt, eine jodhaltige

Base, die den Schmelzpunkt und die sonstigen Eigenschaften mit dem schon beschriebenen Hydrojodcinchonidin gemein hat. Obzwar diese Thatsachen für die Identität der aus Cinchonidin und β-Cinchonidin entstehenden Additionsproducte sprechen, kann nach den Erfahrungen, die Pum beim Cinchonin gemacht hat diese nicht sicher behauptet werden, solange nicht festgestellt wird, ob das des β-Cinchonins dieselben jodfreien Basen liefert, wie das des Cinchonidins.

Zersetzung des Trihydrojodcinchonidins mit Silbernitrat.

Es wurden 38 *g* Trihydrojodcinchonidin in 50%igem Alkohol nach und nach mit einer concentrirten Auflösung von etwas mehr Silbernitrat versetzt, als zur vollständigen Zersetzung nothwendig sind, nämlich mit 30 *g* in gleichviel heissem Wasser gelöst, und solange erwärmt, bis etwas von der abfiltrirten alkoholischen Lösung nicht mehr mit Silbernitrat und Salpetersäure eine Jodreaction gab. Der Überschuss des Silbers wurde aus der warmen Lösung mit concentrirter Kochsalzlösung ausgefällt. Alsdann wurde filtrirt, das Silbersalz mit 50%igem Alkohol gewaschen und die grösste Menge des Alkohols abdestillirt.

Aus dieser Lösung fiel mit Natriumcarbonat anfänglich eine gelblich schleimige, später weisse flockige Base, welche beim Anreiben mit Wasser vollständig fest wurde. Sie wurde solange gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr Chlorreaction zeigte und dann aus 97%igem Alkohol umkrystallisirt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte die Base den nicht weiter veränderlichen Schmelzpunkt 238°. Aus den concentrirten Mutterlaugen schieden sich spurenweise gefärbte Krystallisationen aus, deren Schmelzpunkt niedriger, aber höher als der des Cinchonidins lag.

0·2223 *g* Base lieferte 0·6287 *g* Kohlensäure und 0·1566 Wasser.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
C..........	77·52	77·13
H..........	7·48	7·82

Der Schmelzpunkt liegt nur um 6° niedriger, als der des β-Cinchonidins und es war um so mehr denkbar, dass bloss

unreines β-Cinchonidin vorlag, als auch die mit Silbernitrat gewonnene Base kein krystallisirtes neutrales Nitrat, Sulfat und Chlorhydrat bildete. Die Löslichkeitsbestimmung zeigte jedoch einen nennenswerthen Unterschied, denn 20 cm^3 einer bei 14° gesättigten Auflösung von β-Cinchonidin in absolutem Alkohol hinterliessen 0·0338 *g* Trockenrückstand (115°), 20 cm^3 einer bei 14° gesättigten Auflösung der mit Silbernitrat erhaltenen Verbindung hinterliessen 0·0446 *g*.

Das aus alkoholischer Lösung mit Pikrinsäurelösung gefällte Pikrat der neuen Base blieb beim Erwärmen häufig längere Zeit ölig, wurde aber leicht durch Reiben mit dem Glasstab fest. Nach dem Umkrystallisiren bildete es kleine sehr feine Nädelchen und schmolz bei 203—204°, also auch so wie das β-Cinchonidinpikrat. Wurde dieses neue Pikrat mit Ammoniak erwärmt, mit Wasser bis zur Entfärbung gewaschen und aus 97%igem Alkohol umkrystallisirt, so schmolz die Base wieder bei 238°.

Bei der vergleichenden Löslichkeitsbestimmung der Pikrate dieser Base mit denen von α- und β-Cinchonidin, welche in gleicher Weise dargestellt wurden, ergab sich, dass in 100 cm^3 absolutem Alkohol von 15·5° löslich waren: 0·0642 *g* α-Cinchonidinpikrat 0·1741 *g* β-Cinchonidinpikrat und 0·2210 *g* Pikrat der neuen Base. Ich habe auch das Drehungsvermögen der Basen in einer $^1/_2$%igen alkoholischen Lösung (Alkohol vom S. G. 0·79435) verglichen. Die S. G. der beiden Lösungen waren bei 20° vom β-Cinchonidin 0·7963 und von der neuen Base 0·7967. Beide Basen sind linksdrehend, zwar dreht im 2 *de*-Rohr im Lippich-schen Apparat β-Cinchonidin um 1° 21·96′, $(\alpha)_D = 171·5$ und die neue Base um 1° 18·75′, $(\alpha)_D = 164·6$.

Die neue Base unterscheidet sich vom β-Cinchonidin noch durch die verschiedene Krystallisationsfähigkeit analog zusammengesetzter Salze. β-Cinchonidin bildet mit Oxalsäure und mit Weinsäure krystallisirte Oxalate, Tartrate und Hydrotartrate, die durch Mischen gewogener Mengen Base und Säure in alkoholischer Lösung entstanden und beim allmäligen Verdunsten krystallinisch ausfallen. Der Hydrooxalat krystallisirt nicht. Die neue Base bildet unter denselben Bedingungen nur ein krystallisirtes Hydrotartrat. Dieses gab aber nur annähernd stimmende Resultate.

0·2107 *g* Base gaben 0·4614 *g* CO_2 und 0·1260 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O\ C_4H_6O_6$	Gefunden
C...........	62·16	59·72
H	6·31	6·33

Von einer neuen Darstellung des Hydrotartrats wurden die zuerst ausfallenden Krystalle, dann diejenigen, welche sich beim Eindampfen der Laugen auf die Hälfte bilden und schliesslich die letzten Mutterlaugen mit Natronlauge zersetzt. Die drei ausgeschiedenen Basen, mit Wasser vollständig ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen bei 238°. Sie wurden beim Erwärmen auf circa 220° braun und in der Nähe des Schmelzpunktes fast schwarz, eine Erscheinung, die β-Cinchonidin nicht zeigt.

Nachdem die angeführten Beobachtungen dafür sprechen, dass die mit Silbernitrat entstandene Base einheitlich ist und constante Unterschiede zwischen ihr, dem gewöhnlichen Cinchonidin und der β-Base bestehen, scheint es mir sicher, dass ein eigenthümliches Umwandlungsproduct des Cinchonidins vorliegt, das γ-Cinchonidin heissen soll.

γ-Cinchonidinchloroplatinat: Es gibt zwei Chloroplatinate, nämlich ein neutrales und ein saures Salz. Beide entstehen beim Fällen der in Salzsäure gelösten Basen mit Platinchlorid. Sie lassen sich beide aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren. Das saure Salz scheidet sich warzenförmig aus, das neutrale pulverig.

Das saure Salz hinterliess beim Glühen 27·17% Platin.
$C_{19}H_{22}N_2O(HCl)_2PtCl_4$ enthält 27·60% Platin.
Das neutrale Salz gab beim Verbrennen 20·23% Platin.
$(C_{19}H_{22}N_2O\,HCl)_2PtCl_4$ enthält 19·46% Pt.

Zersetzung des Trihydrojodcinchonidins mit Wasser.

Wurden circa 5 *g* Trihydrojodcinchonidin mit ungefähr 100 cm^3 Wasser destillirt, so zeigten die Destillate mit ammoniakalischer Silberlösung Aldehydreaction. Diese Reaction war in den letzten Destillaten bei weitem stärker als im Vorlauf. Aus der im Kolben bleibenden Lösung schieden sich beim Erkalten gelbe Krystalle aus.

In kurzer Zusammenfassung ergibt sich das Resultat, dass das Cinchonidin ein Molekül Jodwasserstoffsäure additionell aufnimmt. Wird dieses wiederum abgespalten, so entsteht eigenthümlicherweise nicht wieder Cinchonidin, sondern eine mit demselben isomere Base. Und je nachdem Ätzkali oder Silbernitrat einwirkt, ist das Abspaltungsproduct wiederum verschieden. Die letztangeführte Thatsache steht in Übereinstimmung mit den Beobachtungen die im hiesigen Institute Herr Pum beim Cinchonin gemacht hat.

Über das Mekoninmethylphenylketon

von

Franz v. Hemmelmayr.

(Mit 1 Textfigur.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Gelegentlich seiner Untersuchungen über die Opiansäure prüfte Prof. Goldschmiedt auch das Verhalten derselben gegen einige Ketone bei Gegenwart sehr verdünnter Alkalien.[1] Es ergab sich, dass die Opiansäure auch in diesem Falle nicht als Aldehydosäure, sondern nach Art eines Lactones reagirt, wie dies in anderen Fällen schon von Liebermann, Goldschmiedt und Wegscheider beobachtet worden ist.

Die Ketone, welche bei der Condensation der Opiansäure mit Aceton und Acetophenon entstanden, zeigten die Abwesenheit von doppelten Bindungen, während solche entstehen mussten, wenn die Condensation wie bei einer wahren Aldehydosäure stattgefunden hätte.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Goldschmiedt habe ich diese von ihm dargestellten Ketone einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, und berichte zunächst über die aus Opiansäure und Acetophenon entstehende Verbindung, der die Formel:

---

[1] Monatshefte für Chemie, XII, 474.

```
          CH        H                        CH
   HC //\ C—C—CH2—CO—C //\ CH
       |      ||    >O                |      |
H3CO.C \ / C.CO              HC \ / CH
          C.OCH3                     CH
```

zukommt, und welche daher im Anschluss an die von Liebermann[1] gebrauchte Bezeichnungsweise »Mekoninmethylphenylketon« genannt werden könnte.

Einwirkung verdünnter Kalilauge in der Siedehitze auf Mekoninmethylphenylketon.

Wird das Keton mit verdünnten Laugen mässig erwärmt, so löst es sich langsam auf, die Lösung färbt sich gleichzeitig gelb und der Geruch nach Acetophenon wird sofort bemerkbar.

Um die Zersetzungsproducte näher kennen zu lernen, wurden 2 *g* des Ketons mit 5⁰/₀ Kalilauge einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, und die so erhaltene kalische Lösung mit Wasserdampf destillirt. Hiebei ging ein farbloses, intensiv nach Acetophenon riechendes Öl über, welches von der wässrigen Lösung abgehoben, mit Phenylhydrazin und Essigsäure versetzt, und unter öfterem Umschütteln einige Zeit stehen gelassen wurde.

Bald schieden sich Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, fast farblosen Blättern erhalten werden konnten.

Der Schmelzpunkt derselben lag bei 104° C., bei welcher Temperatur das Hydrazon des Acetophenons nach E. Fischer[2] schmilzt. Die möglichst vollständig von Acetophenon befreite Lösung wurde mit Chlorwasserstoffsäure angesäuert, und hierauf mit Äther ausgeschüttelt.

Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein krystallinischer Rückstand, der in kochendem Wasser gelöst und durch Filtration von geringem schmierigen Rückstande getrennt wurde.

---

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIX, 2290.

[2] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XVII, 576.

Beim Erkalten der wässrigen Lösung schieden sich nadelförmige Krystalle aus, die noch durch etwas anhaftende schmierige Substanz verunreinigt waren.

Nachdem dieselben durch Umkrystallisiren möglichst gereinigt worden waren, verflüssigten sie sich bei 140°, was mit dem Schmelzpunkt der Opiansäure in genügender Übereinstimmung ist.

Beim Kochen der Krystalle mit Alkohol verändern sie sich und gehen in eine bei 91° schmelzende Substanz über, welche der Ψ-Äthylester der Opiansäure ist, wie aus der Übereinstimmung des Schmelzpunktes[1] und dem Verhalten zu Cyankalium in absolut alkoholischer Lösung[2] hervorgeht.

Auch die Analyse der bei 140° schmelzenden Krystalle führte zu den der Opiansäure zukommenden Procentzahlen.

0·2273 *g* Substanz gaben 0·4733 *g* Kohlensäure und 0·0962 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$	
C	56·79	C	57·14
H	4·70	H	4·76

Das Mekoninmethylphenylketon zerfällt demnach bei der Einwirkung von Alkalien in höherer Temperatur in die Componenten, aus denen es durch den condensirenden Einfluss desselben Reagens in grösserer Verdünnung bei niederer Temperatur entstanden ist, nämlich in Opiansäure und Acetophenon.

Die Erklärung dieses Processes macht keine Schwierigkeiten. Wie bereits Goldschmiedt festgestellt hat, wird das Mekoninmethylphenylketon selbst durch concentrirte Kalilauge in der Kälte erst nach längerem Stehen gelöst.

Die Einwirkung in der Hitze erfolgt jedenfalls im Sinne nachstehender Gleichung:

---

[1] Anderson, Annalen der Chemie und Pharm., 86, 193.

[2] Goldschmiedt und Egger, Annalen der Chemie und Pharm., 86, XII, 61.

$$(O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2.CO.C_6H_5\\ \quad\rangle O\\ C=O\end{array}\right. + KOH =$$

$$= (O.CH_3)_2C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH-CH_2.CO.C_6H_5\\ \quad\diagdown OH\\ COOK\end{array}\right.$$

Der entstehende Körper dürfte aber sofort Wasser abspalten, so dass daraus das Kalisalz einer Verbindung vorübergehend entstehen würde, welches bei der Condensation von Opiansäure mit Acetophenon durch Kalilauge zu erwarten wäre, falls erstere als Aldehydosäure reagiren würde, nach der Gleichung:

$$(O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}H\\ OH\end{array}\right.\\ COOK\end{array}\right. \quad CH_2.CO.C_6H_5 =$$

$$= (O.CH_3)_2.C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}CH = CH.CO.C_6H_5\\ COOK\end{array}\right.$$

Dieser Körper zerfällt aber bei der Einwirkung von concentrirter Kalilauge bei höherer Temperatur in seine Componenten.

An dem Benzylidenacetophenon:

$$C_6H_5-CH = CH-CO-C_6H_5$$

Claisen's[1] habe ich die analoge Spaltung durch Kalilauge in Benzaldehyd und Acetophenon durch einen besonderen Versuch auch nachweisen können, wodurch die hier entwickelte Auffassung eine gewichtige Stütze erhält.

Mekoninmethylphenylhydrazon.

Um dasselbe zu erhalten, wurden 2 *g* Mekoninmethylphenylketon mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazins im geschlossenen Rohre mehrere Stunden auf 150—160° erhitzt.

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, XIV, 2461.

Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt in heissem Alkohol gelöst und diese Lösung im Vacuum verdunsten gelassen.

Bald begann Krystallisation, jedoch waren die Krystalle nicht homogen, sondern ein Gemisch von Hydrazon und unverändertem Keton.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wurden die beiden Körper getrennt und das Hydrazon schliesslich in Form feiner, zu kugeligen Drusen vereinigten, fast farblosen Nadeln erhalten.

Der Schmelzpunkt lag bei 143—144°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0·3045 *g* Substanz ergaben 21·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 742 *mm* und 23° C.

Daher in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{22}O_4N_2$
N	7·76	N	6·96

Das Hydrazon ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in heissem Alkohol, etwas weniger in kaltem.

Mekoninmethylphenyldihydrazon.

Nach den Untersuchungen von Victor Meyer und Münchmeyer[1] sind auch die Lactone befähigt, sich unter Wasseraustritt mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen zu vereinigen.

Da das Mekoninmethylphenylketon nach der früher entwickelten Auffassung ein Lacton ist, so war zu erwarten, dass dasselbe auch mit zwei Molekülen Phenylhydrazin reagiren werde, nach der Gleichung:

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. XIX, 1706.

$$(O.CH_3)_2.C_6H_2\left<\begin{matrix}CH-CH_2.CO.C_6H_5\\ \quad\quad >O \\ C=O\end{matrix}\right. + 2.C_6H_5.HN-NH_2 =$$

$$= (O.CH_3)_2.C_6H_2\left<\begin{matrix}CH-CH_2-\underset{\underset{NH.C_6H_5}{|}}{\overset{}{C}}\!\!=\!N\!-\!\ldots - C_6H_5\\ \quad\quad >O \\ \underset{NH.C_6H_5}{\overset{}{C=N-}}\end{matrix}\right. + 2H_2O$$

Um zu demselben zu gelangen, wurden folgende Versuche gemacht:

1. 5 *g* Keton wurden mit der berechneten Menge freien Phenylhydrazin und Essigsäure in alkoholischer Lösung mehrere Tage am Wasserbade erhitzt.

Beim Eingiessen der Lösung in Wasser trat Trübung ein und die Kolbenwände überzogen sich beim Umschütteln mit einem braunen Harze, das auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Aus dem Filtrate vom Harze jedoch schied sich nach längerem Stehen ein Niederschlag ab, der aus Alkohol in glänzenden, farblosen Blättchen, vom Schmelzpunkte 173°, krystallisirte.

Auch aus der Flüssigkeit konnte durch Eindampfen und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol noch etwas desselben Körpers erhalten werden.

Eine Stickstoffbestimmung gab 10·45% Stickstoff, während das Mekoninmethylphenyldihydrazon 11·38% erfordert.

Offenbar lag hier ein Gemisch beider Hydrazone vor, da die Bildung eines Säurehydrazides ohne Wasseraustritt, wo das Phenylhydrazin also bloss als Base fungirt, bei der Gegenwart von grösseren Mengen Essigsäure zum mindesten höchst unwahrscheinlich ist, trotzdem der Stickstoffgehalt ziemlich auf dasselbe stimmen würde.

Da die Ausbeute eine sehr schlechte war und eine Trennung der beiden Hydrazone oftmaliges Umkrystallisiren, also abermals Substanzverlust im Gefolge gehabt hätte, so versuchte ich auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen.

2. 4 *g* Keton wurden mit überschüssigem freien Phenylhydrazin drei Stunden im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt.

Das Einhalten dieser Temperatur bedingt wesentlich die Ausbeute, da bei höherer leicht Schmieren entstehen, während bei niedrigerer Temperatur viel unveränderte Substanz zurückbleibt.

Auch habe ich beobachtet, dass bei kürzerer Dauer der Einwirkung, also beispielsweise bei einstündigem Erhitzen, bessere Ausbeuten erzielt wurden, als bei längerem.

Im günstigsten Falle erhielt ich 40% der Theorie.

Der Rohrinhalt wurde mehreremale mit Alkohol ausgekocht und die so erhaltene Lösung erkalten gelassen.

Bald schieden sich schöne, fast schwefelgelbe Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt wurden.

Der Schmelzpunkt konnte aber trotzdem nicht besonders scharf erhalten werden, da bereits bei 176° ein Sintern eintrat, während erst bei circa 187° alles geschmolzen war.

Hiebei konnte das Auftreten kleiner Gasbläschen, sowie Dunkelfärbung der Substanz beobachtet werden.

Vermuthlich tritt also beim Schmelzen Zersetzung ein.

Da bei mehreren Darstellungen und trotz wiederholten Umkrystallisirens stets dieselbe Erscheinung eintrat, ist eine Verunreinigung der Substanz wohl nicht anzunehmen.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

I. 0·2462 *g* Substanz gaben 0·6594 *g* Kohlensäure und 0·1238 *g* Wasser.

II. 0·4728 *g* Substanz gaben 50 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 737 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{28}O_3N_4$
	I.	II.	
C	72·89	—	73·17
H	5·57	—	5·69
N	—	11·77	11·38

In Wasser ist der Körper unlöslich, schwer löslich in Alkohol, selbst in heissem, ebenso in Äther.

Von Alkalien und deren Carbonaten wird er nicht verändert, was wohl der Fall sein müsste, wenn ein Hydrazid vorläge.

Es ist also in der That ein Dihydrazon im Sinne der vorher erwähnten Gleichung entstanden, und hiemit ein weiterer Beweis für die Lactonformel erbracht.

Dasselbe krystallisirt in schön ausgebildeten schwefelgelben Säulen, die meist zu kugeligen Drusen vereinigt sind, so dass die Krystalle das Aussehen von Körnern erhalten.

Oxime des Mekoninmethylphenylketons.

Nachdem ein Arbeiten in alkalischer Lösung wegen der durch Alkalien bewirkten Zersetzung des Ketons ausgeschlossen schien, musste ich auf die gewöhnliche Methode zur Darstellung von Oximen verzichten.

Ich versuchte zunächst durch directes Erhitzen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin zum Ziele zu gelangen.

Bei 190° trat zwar heftige Reaction ein, es entwichen Ströme von Chlorwasserstoff, allein der Rückstand enthielt im Wesentlichen unverändertes Keton, wie durch Bestimmung des Schmelzpunktes dargethan wurde.

Mittlerweile war Lobry de Bruyn's[1] Arbeit über das freie Hydroxylamin erschienen, in welcher derselbe zeigt, dass dasselbe kein so leicht zersetzlicher Körper sei, wie man bisher anzunehmen geneigt war.

Ich stellte daher nach seiner Angabe eine methylalkoholische Lösung freien Hydroxylamins dar, die ich zu den folgenden Versuchen verwendete.

2 *g* Keton wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge freien Hydroxylamins im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Auch hier ist auf das Einhalten der Temperatur nach Thunlichkeit zu sehen, da die ohnehin schlechte Ausbeute wesentlich davon abhängt.

[1] Rec. trav. chim., X, 100—112.



Der Inhalt wurde mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, bis sich die anfangs entstandene milchige Trübung zum grossen Theile wieder gelöst hatte.

Beim Erkalten bildete sich ein Niederschlag, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkte 129° krystallisirte.

Es war somit unveränderte Substanz.

Aus dem Filtrate von diesem Niederschlage schied sich nach längerem Stehen noch etwas aus, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146° C. schmolz.

Eine Analyse ergab:

0·228 *g* Substanz gaben 0·5490 *g* Kohlensäure und 0·1130 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(OCH_3)_2C_6H_3<\underset{C(=O)}{CH}>O$ … $CH-CH_2-C(=N.OH)-C_6H_5$
C	65·67	66·05
H	5·50	5·19

Diese Substanz vom Schmelzpunkte 146° ist sehr schwierig zu erhalten, da beim Umkrystallisiren Erhöhung des Schmelzpunktes eintritt und auch schon bei der Herstellung gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet werden müssen.

Meistens bekommt man Substanzen von höherem Schmelzpunkte.

Setzt man das Umkrystallisiren bis zur Constanz des Schmelzpunktes fort, so liegt derselbe schliesslich bei 198° bis 199°.

Wenn man von vorneherein auf das niedriger schmelzende Oxim verzichtet, gelangt man rascher zum Ziele, wenn man den Rohrinhalt mit Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt, und dann solange concentrirte Chlorwasserstoffsäure hinzufügt, bis die Flüssigkeit klar geworden ist.

Von ungelöst bleibendem Öle[1] wird abfiltrirt und erkalten gelassen.

Man erhält so ein Product, das schon bei zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 198° schmilzt.

Eine Stickstoffbestimmung in diesem bei 198° schmelzenden Körper gab:

0·4299 *g* Substanz gaben 18 *cm*³ Stickstoff bei 21° und 750 *mm*

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für ($C_{18}H_{17}O_5N$)
N........	4·70	4·28

Es liegen also offenbar stereoisomere Oxime vor, wie dies die Theorie auch erwarten lässt. Der Übergang der Oxime in einander ist hier sehr leicht zu bewerkstelligen, es genügt einfaches Umkrystallisiren.

Beide Oxime krystallisiren in weissen Nadeln und sind in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Besonders schön erhielt ich das hochschmelzende Oxim beim langsamen Eindunsten der letzten Mutterlauge.

Die Krystalle waren zwar gefärbt, unterschieden sich aber im Schmelzpunkte sehr wenig von den angeführten farblosen.

Eine Analyse derselben wurde aus Mangel an Material nicht vorgenommen, doch ist es von vorneherein nicht gut möglich, dass die durch Umkrystallisiren einer analysirten Substanz erhaltenen Krystalle etwas anderes seien als diese, wenn der Schmelzpunkt so nahe übereinstimmt wie hier.

Herr Prof. Becke, welcher die grosse Liebenswürdigkeit hatte, die krystallographische Bestimmung derselben durchzuführen, theilte über das Resultat derselben Folgendes mit:

»Krystallsystem: Triklin.

Elemente: $\alpha = 101°2$, $\beta = 75°4$, $\gamma = 81°57$.

$$a : b : c = 0·632 : 1 : 0·684.$$

[1] Dasselbe erstarrt beim Erkalten und krystallisirt dann aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzpunkte 129°, ist also unverändertes Keton, das man so theilweise zurückgewinnt.



Beobachtete Formen:
(100).(010).(001).(1$\bar{1}$0).(011).(201).(302).

Die Krystalle sind tafelförmig nach (100) oder säulenförmig durch Vorwalten von (100) und (010). Diese beiden Flächen sind stets stark gekrümmt, (010) oft auf der einen Fläche glänzend, auf der anderen matt.[1] Die Säulen sind oben durch (001) und (011) abgestumpft.

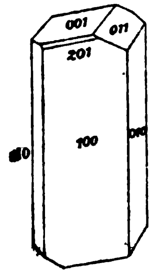


Fig. 1.

Diese beiden Flächen sind an den vorliegenden Krystallen stets matt und geben nur bei streifender Incidenz Reflexe.

Die Flächen von (1$\bar{1}$0), (201), (302) treten als schmale Kantenabstumpfungen auf, (201) und (302) verfliessen meist zu einer cylindrisch gekrümmten, aber stark glänzenden Fläche, die den Eindruck einer Prärosionsfläche macht.

Die Krystalle waren zu Messungen wegen starker Krümmung der Flächen wenig geeignet. Die aus fünf Grundwerthen berechneten Elemente können daher nur als Annäherung gelten.

	gemessen	berechnet
100.010	84°24'*	—
100.1$\bar{1}$0	33 28 *	—
100.201	22 16	22°19'
100.302	27 42	27 57
010.001	99 24 *	—
011.001	36 33 *	—
100.001	76 53 *	—
100.011	75 10 *	74°43'

Physikalische Eigenschaften. Die Krystalle sind sehr spröd; beim Zerdrücken zwischen Glasplatten erhält man leicht Spaltblättchen nach (010); andere querlaufende Trennungen zeigen keine Regelmässigkeit.

---

[1] Von 14 Krystallen, die daraufhin untersucht wurden, zeigen zehn (010) glänzend, 0$\bar{1}$0 matt; drei waren unentschieden, einer hatte 010 matt 0$\bar{1}$0 glänzend. Wäre die Erscheinung gesetzmässig, so würde trikline Hemiëdrie vorliegen. Das vorliegende Material gestattet keine Entscheidung.

Die Krystalle sind röthlichgelb, ähnlich der Farbe des Kaliumbichromates. Im polarisirten Licht sieht man auf (100) und (010) schiefe Auslöschung. Am richtig aufgestellten Krystall bildet die der grösseren Elasticitätsaxe entsprechende Auslöschungsrichtung auf der vorderen Fläche 100 mit der Verticalaxe einen Winkel von +10° (im Sinne des Uhrzeigers). Die Farbe des entsprechenden Strahles ist grünlichgelb. Der anderen Schwingungsrichtung entspricht ein dunkel-röthlichgelber Farbenton. Auf (100) liegend, sind die Krystalle somit deutlich pleochroitisch.

Auf der rechten Längsfläche 010 ist die Auslöschungsschiefe gegen die Verticalaxe —11° (entgegengesetzt dem Uhrzeigersinn). Die entsprechende Schwingungsrichtung ist die kleinere Elasticitätsaxe. Pleochroismus ist nicht wahrnehmbar.

An dünnen Spaltblättchen nach (010) sieht man im convergenten Licht Interferenzcurven, welche den Austritt der +Mittellinie schief gegen unten und links auf der rechten Fläche 010 erkennen lassen; die Ebene der optischen Axen liegt quer, so dass die optische Normale mit der Verticalaxe beiläufig zusammenfällt. Bei dickeren Krystallen ist die Erscheinung wegen der enorm starken Doppelbrechung nur im Na-Lichte wahrnehmbar.

Axenaustritt konnte nicht beobachtet werden.

Unter den beschriebenen weitaus vorwaltenden Krystallen fanden sich einige wenige Exemplare einer anderen Krystallart: Sehr kleine schmaltafelförmige Blättchen mit zugerundeter, undeutlicher Endigung, gerader Auslöschung, Austritt der +Mittellinie normal zur Tafelfläche, Ebene der optischen Axen parallel der Längsrichtung der Täfelchen, Farbe blass-bräunlichgelb, kein Pleochroismus. Die Krystalle scheinen nach den vorliegenden Beobachtungen rhombisch zu sein.«

Was die Beckmann'sche Umlagerung anbelangt, so wurde dieselbe mit dem höher schmelzenden Oxim versucht, allein mit negativem Erfolg.

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid in absolut ätherischer Lösung trat Schwarzfärbung der Flüssigkeit ein und konnte nichts Krystallinisches gewonnen werden.

Die Methode mit Chlorwasserstoffgas in eisessigsaurer Lösung wurde ebenfalls in Anwendung gebracht, und war dabei zwar ein bei 183° schmelzender Körper erhalten worden, aber in so geringer Ausbeute, dass die Spaltungsproducte nicht identificirt werden konnten.

Aus Mangel an Material wurde von einer weiteren Verfolgung dieser Versuche vorläufig abgesehen.

Einige Umwandlungen des Cinchonins

von

Gustav Pum.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Graz.

Ich habe in einer früheren Mittheilung[1] die Versuche über Einwirkung von Natriumäthylat auf Dihydrojodcinchonin und von Silbernitrat auf Trihydrojodcinchonin kurz beschrieben. Da es mir damals wegen Mangel an Substanz nicht gelang, die Spaltungsproducte genügend zu reinigen, so habe ich die Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trihydrojodcinchonin sowohl mit alkoholischer Kalilauge, als auch salpetersaurem Silber in grösserem Masstabe ausgeführt.

I. Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Trihydrojodcinchonin.

Das Trihydrojodcinchonin war aus reinem, aus Cinchoninbisulfat erhaltenen Cinchonin dargestellt und zeigte den Schmelzpunkt 230°. 80 *g* desselben wurden mit 800 *g* aus 50% Alkohol dargestellter 10% Kalilauge versetzt, in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Es trat vollständige Lösung unter schwacher Gelbfärbung ein. Nachdem eine in Wasser gegossene Probe einen Niederschlag lieferte, der abfiltrirt und mit Wasser gewaschen, keine Jodreaction mehr zeigte, wurde die ganze Flüssigkeit in 1500 *g* destillirtes Wasser eingetragen, nach dem Erkalten und Ab-

[1] Monatshefte für Chemie, November 1891.

scheiden des Niederschlages filtrirt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Das Filtrat dampfte ich zur Vertreibung des Alkohols ein, und schüttelte es nach dem Erkalten dreimal mit je 50 cm^3 Äther aus. Mit dem vereinigten Äther wurde dann der ausgefällte und gewaschene Niederschlag mehrere Stunden in einem Kolben digerirt, dann abgesaugt und der ätherunlösliche Rückstand mit Äther gewaschen.

a) Ätherunlösliches Spaltungsproduct: 30 *g*.

Dasselbe führte ich mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat über. Dieses wurde in drei Fractionen krystallisirt, und jede dieser Fractionen noch zweimal umkrystallisirt. Alle Fractionen zeigten die dem Cinchoninsulfat charakteristischen derben Formen. Mit Fraction I und III wurde eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

0·53 Sulfat der I. Fraction verloren bei 110°......0·0265 H_2O
0·268 » » III. » » » 110 ......0·0135 H_2O

Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2H_2O$		Gefunden
4·98%	I. Fraction.....	5·00%
	III. »	5·04

Die beiden Fractionen des Sulfates enthalten also gerade wie das Cinchoninsulfat zwei Moleküle Krystallwasser. Eine mit Fraction III ausgeführte Löslichkeitsbestimmung wurde unter denselben Bedingnissen zur Controle auch mit reinem aus Bisulfat dargestellten, mehrfach umkrystallisirten Cinchoninsulfat gemacht.

In 0·5 *g* von jedem Sulfat, feingepulvert, mit 30 cm^3 Wasser versetzt, liess ich 36 Stunden unter häufigem Umschütteln bei einer Temperatur von 18—20° stehen. Dann wurde jede Lösung durch ein trockenes Filter filtrirt, vom Filtrate je 20 cm^3 eingedampft, und nach dem Eindampfen bei 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt.

20 cm^3 bei 20° gesättigter Lösung von Cinchoninsulfat gaben 0·282 Rückstand.
20 » 20 » » » Fraction III des neuen Sulfates gaben 0·281 Rückstand.

Es stimmt also auch die Löslichkeit des neutralen Sulfates der aus Trihydrocinchonin mit alkoholischem Kali abgespaltenen ätherunlöslichen Base mit der des Cinchoninsulfates überein.

Aus jeder der drei Fractionen des neutralen Sulfates fällte ich mit Ammoniak die Base aus, und krystallisirte die mit Wasser gewaschene Base zweimal aus absolutem Alkohol um, und bestimmte den Schmelzpunkt.

I. Fraction	II. Fraction	III. Fraction	Aus Bisulfat dargestelltes reines Cinchonin
251—252°	252°	252—253°	252—253°

Das ätherunlösliche Spaltungsproduct ist also ohne Zweifel Cinchonin, da sowohl das Sulfat als die freie Base, sowohl im Aussehen, als in den Eigenschaften mit denen des Cinchonins übereinstimmen.

b) Ätherlösliches Spaltungsproduct.

Aus der erhaltenen ätherischen Lösung wurde der Äther durch Abdestilliren auf dem Dampfbade entfernt. Die Ausbeute an ätherlöslicher Base betrug 4*g* aus 80*g* Trihydrojodcinchonin. Um zu constatiren, ob die vorliegende ätherlösliche Base Isocinchonin sei, stellte ich nach den Angaben von Hesse[1] aus Cinchoninsulfat mittelst concentrirter Schwefelsäure Isocinchonin, das Chlorhydrat und das Zinkdoppelsalz zum Vergleiche dar. Die ätherlösliche Base wurde in Salzsäure gelöst und mit 20% Zinkchloridlösung im Überschuss versetzt. Es scheidet sich eine gelbe, ölige Flüssigkeit ab, die nach längerem Stehen zu einem amorphen Harze erstarrt. Nach dem Abgiessen der Mutterlauge löste ich die abgeschiedene Masse in der zehn- bis zwölffachen Menge kochenden Wassers. Es blieb nur eine äusserst geringe Menge eines braunen Harzes ungelöst, während die Lösung nur wenig Färbung zeigte. Die wässerige Lösung scheidet beim Erkalten wieder ölige Massen ab, krystallisirt aber leicht, wenn ihr für jeden Kubikcentimeter ein Tropfen concentrirte Salzsäure zugefügt wird. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in gelblichen Krusten

[1] Annalen, 260, 213.

ab, die ich durch wiederholtes Auflösen in der kleinsten Menge kochenden Wassers und Versetzen der filtrirten Lösung mit concentrirter Salzsäure reinigte.

Die so erhaltenen farblosen Krystalle sind Tafeln, und zeigen unter dem Mikroskop ganz das Aussehen wie Isocinchonin-Zinkdoppelsalz nach Hesse. Der Schmelzpunkt der Krystalle wurde gleichzeitig mit dem Isocinchonin-Zinkdoppelsalz nach Hesse bestimmt. Erstere verflüssigten sich bei 261°, während das letztere den Schmelzpunkt 260° zeigte. Dieses reine Zinkdoppelsalz löste ich in Wasser auf, versetzte mit überschüssigem Ammoniak, so dass das Zinkhydroxyd gelöst blieb, und schüttelte zweimal mit Äther aus. Nach dem Abdestilliren des Äthers wurde der Rückstand in wenig 50% Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure genau neutralisirt. Nach kurzem Stehen erstarrte die Lösung zu einer krystallinischen Masse, die ich durch zweimaliges Umkrystallisiren aus 50% Alkohol reinigte. Der Schmelzpunkt der reinen Krystalle wurde gleichzeitig mit demjenigen von Isocinchoninchlorhydrat bestimmt. Die ersteren zeigten den Schmelzpunkt 200—201°, während sich letzteres bei 201° verflüssigte.

Aus dem reinen Chlorhydrat der abgespaltenen Base wurde eine Chlorbestimmung und eine Krystallwasserbestimmung ausgeführt.

0·242 *g* gaben 0·097 AgCl.
0·402 gaben auf 110—140° erhitzt 0·020 H_2O ab.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHCl+H_2O$	Gefunden
Cl..........	10·16	9·91
H_2O........	5·16	4·97

Das reine Chlorhydrat wurde mit Ammoniak zersetzt, mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und über concentrirter Schwefelsäure krystallisiren gelassen. Die so erhaltenen derben Krystalle krystallisirte ich aus entwässertem Äther nochmals um. Der Schmelzpunkt der reinen Base wurde gleichzeitig mit dem von reinem Isocinchonin bestimmt. Die Base schmolz bei 124° bis 126°, Isocinchonin wurde bei 125—126° flüssig.

Nach dem Angeführten ist es wohl zweifellos, dass die aus dem Trihydrojodcinchonin neben regenerirtem Cinchonin entstandene Base Isocinchonin ist.

II. Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Trihydrojodcinchonin.

80 *g* Trihydrojodcinchonin wurden in 800 *g* 50% Alkohols gelöst und langsam eine Lösung von 61 *g* Silbernitrat, in 61 *g* Wasser gelöst, eingetragen und durch eine Stunde schwach auf dem Dampfbade erwärmt. Nach dem Filtriren fällte ich das schwach überschüssige Silber durch eine Lösung von Chlornatrium und versetzte nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlorsilbers die Lösung mit Natriumcarbonat bis zur deutlich alkalischen Reaction.

Die abgeschiedene Base wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat schüttelte ich dreimal mit je 50 cm^3 Äther aus, und digerirte mit dem vereinigten Äther die früher abgeschiedene und gewaschene Base. Hernach wurde der Äther abfiltrirt und der Rückstand mit Äther gut ausgewaschen.

a) Ätherlöslicher Theil.

Derselbe beträgt ungefähr 3 *g*. Er wurde wie der mit Ätzkali erhaltene behandelt und erhielt ich ein Chlorzinkdoppelsalz, das den Schmelzpunkt von 260—261° zeigte und aus demselben die Krystalle der wasserfreien Base, die bei 125° bis 126° sich verflüssigte. Bei der Abspaltung von Jodwasserstoff aus dem Trihydrojodcinchonin durch Silbernitrat bildet sich also ebenso wie bei der mit alkoholischem Kali Isocinchonin, nur wurde bei der Abspaltung mit Silbernitrat eine etwas geringere Ausbeute erhalten.

b) Ätherunlöslicher Theil.

Der ätherunlösliche Theil betrug ungefähr 31 *g*. Derselbe wurde zunächst mit titrirter Schwefelsäure ins neutrale Sulfat verwandelt, um durch fractionirtes Umkrystallisiren etwa vorhandene verschiedene Sulfate von einander zu trennen. Aber das Sulfat erwies sich als wenig tauglich zum Reinigen, es schien überdies in diesem ungereinigten Zustande viel leichter

löslich als Cinchoninsulfat, fing erst zu krystallisiren an, wenn die Lösung Syrupconsistenz erlangt und sich eine Krystallhaut gebildet hatte, und die Krystallisation schritt sehr langsam vorwärts, wurde stärker eingedampft, so erstarrte die ganze Masse. Desshalb wurde die freie Base dargestellt und diese aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so dass sechs Fractionen resultirten. Fraction I und VI wurden noch je zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigten beide den Schmelzpunkt von 250—252°.

Beide Fractionen bildeten farblose Krystalle, die aber im Aussehen den Krystallen von reinem Cinchonin nicht ähnlich sind.

Von Fraction I und von reinem Cinchonin wurde unter gleichen Bedingungen je eine Löslichkeitsbestimmung ausgeführt. Zu diesem Zwecke liess ich je 0·5 *g* der feingepulverten Substanzen mit je 40 cm^3 absolutem Alkohol unter öfterem Umschütteln bei einer Temperatur von 18—20° 36 Stunden stehen, filtrirte durch trockene Filter. Je 20 cm^3 dieser gesättigten Lösungen wurden verdampft, der Rückstand bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

20 cm^3 gesättigter Cinchoninlösung gaben 0·122 Rückstand.
20 gesättigter Lösung der abgespaltenen Base gaben 0·138 Rückstand.

Die abgespaltene Base ist leichter in absolutem Alkohol löslich als reines Cinchonin.

Ein Theil der Fraction I wurde mit Salzsäure und Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und über concentrirter H_2SO_4 getrocknet. Es verlor weder beim Trocknen über concentrirter Schwefelsäure noch beim Erhitzen auf 120° an Gewicht, ist also krystallwasserfrei.

0·205 *g* gaben 0·242 CO_2, 0·066 H_2O und 0·057 Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)H_2PtCl_6$	Gefunden
C	32·45	32·19
H	3·41	3·57
Pt	27·65	27·80

Die Fractionen I und VI der gereinigten Base führte ich mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat über, und krystallisirte noch jedes der Sulfate zweimal aus Wasser um. Die beiden Sulfate sahen in der Krystallform sehr ähnlich aus, aber verschieden von den compacten Krystallen von reinem Cinchoninsulfat, indem sie feinere, ineinanderverfilzte Nadeln bildeten. Die mit beiden Sulfaten ausgeführte Schwefelsäure- und Wasserbestimmung ergab folgende Resultate:

0·649 *g* Sulfat der Fraction I gab 0·0295 H_2O.
0·311 » » » I » 0·101 $BaSO_4$.
0·401 » » » VI » 0·021 H_2O.
0·505 » » » VI » 0·162 $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2\,H_2O$	Gefunden	
		Fraction I	Fraction VI
H_2O...	4·98	4·54	5·23
SO_3...	11·08	10·80	11·00

Die ziemlich gut stimmenden Zahlen der Analyse ergeben für beide Sulfate die Formel:

$$(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4+2\,H_2O.$$

Da sich die Lösungen der beiden Sulfate beim Krystallisiren anders verhielten, als reines Cinchoninsulfat und scheinbar eine grössere Löslichkeit in Wasser zeigten, so führte ich mit beiden Sulfaten zugleich mit reinem Cinchoninsulfat eine quantitative Löslichkeitsbestimmung aus. Je 0·5 *g* der drei feingepulverten Substanzen wurden mit je 30 cm^3 destillirtem Wasser bei 18—20° unter öfterem Umschütteln 36 Stunden stehen gelassen und dann durch trockene Filter filtrirt.

Von diesen gesättigten Lösungen verdampfte ich je 20 cm^3 und trocknete den Rückstand bei 120° bis zum constanten Gewicht.

20 cm^3 gaben an Rückstand von:

	Reinem Cinchoninsulfat	Sulfat I	Sulfat VI
g.......	0·282	0·296	0·295

Die Löslichkeit der beiden Sulfate untereinander stimmt ziemlich genau, während sie beide eine grössere Löslichkeit zeigen, als reines Cinchoninsulfat. Das Drehungsvermögen der reinen Base wurde neben dem von reinem Cinchonin bestimmt.

Je 0·4715 *g* der feingepulverten Substanzen wurden in käuflichem absoluten Alkohol gelöst und das Volumen des letzteren auf 100 cm^3 gebracht. Das mit dem Piknometer bestimmte specifische Gewicht der Lösung fand ich zu 0·7964. Beide Substanzen drehen rechts und zeigten, in 200 *mm* im Apparat von Lippich geprüft, eine Ablenkung von:

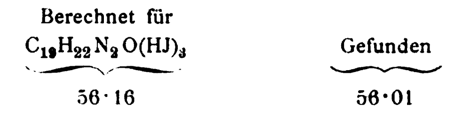
Cinchonin[1] . . . . 2°102 $[\alpha]_D = 222·92$.
Neue Base . . . . 1·846 $[\alpha]_D = 195·77$.

Die Base ist demnach mit dem Cinchonin isomer. Ob sie mit einer der von Jungfleisch und Leger gewonnenen optischen Isomeren des Cinchonins identisch ist, kann ich nicht sicher behaupten, und nenne sie desshalb vorläufig β-Cinchonin.

Überführung des β-Cinchonins in das Trihydrojodadditionsproduct.

30 *g* der wie früher dargestellten Base wurden mit 150 *g* Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7, 4 Stunden auf dem Dampfbade erwärmt, abgesaugt, mit verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen, mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt und aus 50% Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das so erhaltene Product schmilzt bei 228—229°.

0·291 *g* gaben 0·303 AgJ.



Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$	Gefunden
56·16	56·01

Es wurde noch eine Löslichkeitsbestimmung dieses Productes, gleichzeitig mit dem aus reinem Cinchonin erhaltenen Trihydrojodadditionsproduct (in 50% Alkohol), ausgeführt.

---

[1] Hesse fand für Cinchonin im Mittel $\alpha_D = 226·13$ (Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen von Dr. H. Landolt, S. 192).

Von den beiden bei 18° gesättigten Lösungen in 50% Alkohol wurde in je 20 cm^3 der Jodgehalt als Jodsilber bestimmt.

20 cm^3 Lösung von Trihydrojodcinchonin gaben 0·605 AgJ.
20 Lösung von dem neuen Product gaben 0·612 AgJ.

Dementsprechend lösen sich in 100 cm^3 50% Alkohol von:

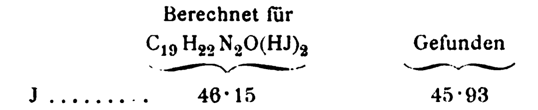
Trihydrojodcinchonin................. 2·91 *g*,
dem neuen Trihydrojodadditionsproduct..2·94.

Es unterscheidet sich das neue Trihydrojodadditionsproduct in der Formel gar nicht, im Schmelzpunkte und Löslichkeit nicht wesentlich vom Trihydrojodcinchonin. Es wurde nun versucht, ob der neue Körper bei Behandlung mit alkoholischem Ammoniak die Dihydrojod-, respective die Monohydrojodverbindung liefert.

3 *g* Trihydrojodadditionsproduct verrührte ich mit 6 *g* absolutem Alkohol und versetzte mit 1·5 cm^3 alkoholischem Ammoniak (1 cm^3 = 0·048 NH_3). Nach halbstündigem Stehen saugte ich ab, wusch mit Alkohol und krystallisirte aus absolutem Alkohol zweimal um.

Schmelzpunkt 187—189°.

0·32 *g* gaben 0·273 AgJ.



	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
J.........	46·15	45·93

Es entsteht also ein Dihydrojodadditionsproduct, welches sich in der Zusammensetzung, wie im Schmelzpunkt von dem aus Trihydrojodcinchonin dargestellten nicht wesentlich unterscheidet.

3 *g* der Trihydrojodverbindung mit 6 *g* absolutem Alkohol angerührt und mit 4 cm^3 alkoholischem Ammoniak (1 cm^3 = = 0·048 NH_3) 12 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen, wenigstens sechsmal umkrystallisirt, da der Jodgehalt constant zu niedrig war.

Schmelzpunkt 172—173°.

0·281 *g* gaben 0·144 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2OHJ$	Gefunden
J	30·08	27·40

Trotz dieser Übereinstimmung sind diese Additionsproducte mit dem des Cinchonins nicht identisch, da sie bei der Abspaltung andere Spaltungsproducte liefern.

Spaltung des Trihydrojodadditionsproductes von β-Cinchonin mit alkoholischer Kalilauge.

10 *g* desselben wurden mit 100 *g* aus 50% Alkohol dargestellter 10% Kalilauge 6 Stunden am Wasserbade erhitzt, dann in 200 *g* Wasser gegossen und in einer Schale zur Vertreibung des Alkohols erhitzt und filtrirt. Die Reactionsmasse wurde, wie früher beschrieben, in eine ätherlösliche und ätherunlösliche getrennt.

a) Ätherlöslicher Theil.

Dieser gab ein Zinkdoppelsalz, welches wie das des Isocinchonins den Schmelzpunkt von 260—262° zeigte, und lieferte eine Base, welche den Schmelzpunkt des Isocinchonins besass.

b) Ätherunlöslicher Theil.

Die ätherunlösliche Base krystallisirte ich wiederholt aus absolutem Alkohol um. Die Base bildet feine Nadeln und schmilzt bei 251°. Ein Theil der reinen Base in das neutrale Sulfat übergeführt liefert ebenfalls Krystalle, die den derben Formen des Cinchoninsulfats nicht gleichen, sondern wie das β-Cinchoninsulfat feine, verfilzte Nadeln sind und auch die Löslichkeit wie dieses haben.

20 cm^3 Wasser bei 18—20° lösten 0·297 *g*.

Spaltung des β-Trihydrojodcinchonins mit Silbernitrat.

7 *g* desselben wurden in 70 *g* 50% Alkohol gelöst und so wie früher beschrieben in eine ätherlösliche und unlösliche Substanz geschieden.

a) Ätherlösliche Base.

Diese gab wieder ein Zinkdoppelsalz vom Schmelzpunkte 260—261° und dieses eine Base vom Schmelzpunkte 123—124°.

b) Ätherunlösliche Base.

Den mit Äther ausgewaschenen Rückstand krystallisirte ich fractionirt aus absolutem Alkohol um. Die erste und letzte Fraction zeigten den gleichen Schmelzpunkt von 251° und bildeten beide feine Nadeln. Das aus einem Theil der reinen Base mit titrirter Schwefelsäure dargestellte neutrale Sulfat bildet feine verfilzte Nadeln, welche dem Cinchoninsulfat nicht gleichen und sich im Wasser leichter lösen.

20 cm^3 Wasser lösten bei 20°...........0·296 *g*.

Das β-Cinchonin gibt in Form des Hydrojodadditionsproductes mit Ätzkali oder Silbernitrat zersetzt neben wenig Isocinchonin wieder β-Cinchonin, verhält sich also wesentlich anders wie das Cinchonin.

Darstellung von Trihydrojodisocinchonin.

Als Ausgangsproduct stellte ich das Isocinchonin nach den Angaben von Hesse dar. Da ich hiebei nicht die gewünschte Ausbeute erhielt, indem immer grosse Mengen von Sulfonsäuren sich bildeten, so glaubte ich die Bildung derselben vielleicht umgehen zu können, wenn ich vom reinen Cinchoninbisulfat ausging und die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure abkürzte.

Ich löste 70 *g* Cinchoninbisulfat in 350 *g* concentrirter Schwefelsäure und theilte die Lösung in sieben gleiche Theile, so dass jeder Theil 10 *g* Cinchoninbisulfat entsprach. Der erste Theil wurde drei Stunden und jeder folgende um drei Stunden länger als der vorhergehende stehen gelassen. Jeder einzelne Theil wurde dann in 1000 *g* Wasser gegossen, unter Abkühlen vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt, dann alkalisch gemacht und dreimal mit je 60 cm^3 Äther ausgeschüttelt, vom Äther zwei Drittel abdestillirt, der Rest nach längerem Stehen in einer gewogenen Schale verdampft.

Ausbeute aus 10 *g* Cinchoninbisulfat.

			Menge
Einwirkungszeit:	3	Stunden	3·1 *g*
»	6	»	2·25
»	9	»	3·48
»	12	»	3·65
»	15	»	3·75
»	18	»	3 88
»	21	»	3·96

Das Auftreten von in Äther schwerer löslichem Apocinchonin wurde erst nach 15stündiger Einwirkung wahrgenommen, die Ausbeute steigt, wie diese Tabelle zeigt, mit der Einwirkungsdauer. Bei Operationen in grösserem Maassstabe ist die Ausbeute eine geringere, als wenn man im Kleinen operirt.

12 *g* aus mehrfach umkrystallisirtem Chlorhydrat dargestelltes Isocinchonin wurde mit 60 *g* Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7 4 Stunden auf dem Dampfbade erhitzt, die überschüssige Jodwasserstoffsäure im Vacuum abdestillirt, der Rückstand mit sehr verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen, mit absolutem Alkohol angerührt, abgesaugt, und aus 50% Alkohol zweimal umkrystallisirt. Das Product zeigte den Schmelzpunkt von 227—229°.

0·201 *g* gaben 0·209 AgJ.

Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$	Gefunden
56·16%	56·21%

20 *cm*³ einer bei 18° gesättigten Lösung in 50% Alkohol gaben 0·615 AgJ. Es lösen sich demnach in 100 *cm*³ 50% Alkohol 3·04 *g*.

Das Trihydrojodisocinchonin zeigt dieselbe Zusammensetzung und fast denselben Schmelzpunkt wie das Trihydrojodcinchonin und weicht nur etwas in der Löslichkeit ab, und bildet wie dieses gelbe, compacte Krystalle.

2 *g* des Trihydrojodisocinchonin führte ich mit 1 *cm*³ alkoholischem Ammoniak (1 *cm*³ = 0·048 NH_3) nach dem früheren Verrühren mit 4 *g* absolutem Alkohol in das Dihydrojodderivat über, saugte dasselbe ab und krystallisirte es zweimal aus

absolutem Alkohol um. Es bildet weissliche Nadeln, die bei 192—193° schmelzen.

0·304 *g* gaben 0·259 AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_2$	Gefunden
J	46·15	46·05%

Zersetzung des Trihydrojodisocinchonins mit 10% alkoholischem Kali.

10 *g* desselben wurden mit der zehnfachen Menge einer 10% Lösung von Kaliumhydroxyd in 50% Weingeist mit aufgesetztem Rückflusskühler auf dem Dampfbade gekocht, bis eine ausgefällte und ausgewaschene Probe keine Jodreaction mehr lieferte. Dann goss ich das Ganze in 200 *g* Wasser, filtrirte ab und wusch mit destillirtem Wasser. Das Filtrat wurde dreimal mit je 20 cm^3 Äther ausgeschüttelt und mit dem vereinigten Äther dann der gewaschene Rückstand digerirt, der Äther abgesaugt und der in Äther unlösliche Rückstand mit Äther gewaschen.

b) Ätherlösliche Base.

Sie beträgt viel mehr, etwa ein Drittel, als bei den früheren Versuchen.

Das Chlorzinkdoppelsalz zeigte den Schmelzpunkt 261°.

Die aus dem Trihydrojodisocinchonin abgespaltene ätherlösliche Base ist also zweifellos wieder Isocinchonin.

b) Ätherunlösliche Base.

Dieselbe wurde mit titrirter Schwefelsäure in das neutrale Sulfat übergeführt und letzteres durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt. Das Sulfat bildet feine weisse Nadeln.

0·39 *g* verloren auf 120° bis zum constanten Gewicht erhitzt nur 0·001 *g*, das Salz ist also krystallwasserfrei.

0·3200 *g* gaben 0·108 $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2H_2SO_4$	Gefunden
11·66%	11·59%

20 cm^3 bei 18—20° gesättigter wässriger Lösung hinterliessen nach dem Eindampfen und Trocknen bei 120° 0·278 *g*. Aus dem Sulfat wurde die freie Base mit Ammoniak abgeschieden und aus absolutem Alkohol dreimal umkrystallisirt. Sie bildet kleine, durchsichtige Nadeln, die sich bei 235—236° verflüssigen. Ein Theil der Base wurde in das Platindoppelsalz übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt. Die gelben Krystalle auf 120° erhitzt, verloren nichts an Gewicht, enthalten also kein Krystallwasser.

0·212 *g* gaben 0·251 CO_2, 0·067 H_2O und 0·058 Pt.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)H_2PtCl_6$	Gefunden
C	32·45	32·21
H	3·41	3·50
Pt...........	27·65	27 35.

Da diese Base um fast 30° niedriger schmilzt, wie Cinchonin und β-Cinchonin, und ein krystallwasserfreies Sulfat liefert, während das des Cinchonins und β-Cinchonins zwei Moleküle Wasser besitzen, ist sie als besonderes Individuum anzusehen und bezeichne ich sie als γ-Cinchonin.

Das wesentliche Resultat der Arbeit lässt sich in folgende Tabelle zusammenstellen.

Es wandeln sich in Form der Jodwasserstoffadditionsproducte um:

Cinchonin mit alkoholischer Kalilauge in	Cinchonin und Isocinchonin.
Cinchonin mit Silbernitrat in	β-Cinchonin und Isocinchonin.
β-Cinchonin mit alkoholischer Kalilauge in	β-Cinchonin und Isocinchonin.
β-Cinchonin mit Silbernitrat in	β-Cinchonin und Isocinchonin.
Isocinchonin mit alkoholischer Kalilauge in	γ-Cinchonin und Isocinchonin.

Aller Wahrscheinlichkeit nach werden sich neben den Basen, die ich als Umwandlungsproducte fassen konnte, noch

andere bilden, die aber gewiss nur in untergeordneter Menge entstehen, so dass die Tabelle das Bild der wesentlichen Vorgänge bilden dürfte. Aus dieser kann man nun entnehmen, dass Isocinchonin und noch mehr das β-Cinchonin beständigere Isomere sind, als Cinchonin und dass das β-Cinchonin unter diesen dreien das stabilste ist.

Man ersieht daraus, dass es mitunter nicht ohne Einfluss ist, durch welches Reagens die früher aufgenommene Jodwasserstoffsäure wieder abgespalten wird, denn Cinchonin gibt mit alkoholischem Kali andere Producte, als mit Silbernitrat, während beim β-Cinchonin eine solche Verschiedenheit nicht auftritt.

Es wäre möglich, dass die neuen Basen β- und γ-Cinchonin von mir nicht ganz gereinigt worden sind, da derartige Trennungen bekanntlich grosse Schwierigkeiten bieten. Sicher sind sie aber von Cinchonin und Isocinchonin verschiedene Körper und damit der gezogene Schluss im Wesentlichen sicher.

β- und γ-Cinchonin werden vermuthlich mit einem oder dem anderen der von Jungfleisch und Leger isolirten optischen Isomeren des Cinchonins identisch sein, doch ist es, wie ich schon oben erwähnt habe, vorläufig nicht möglich, diese Identität sicher festzustellen.

Wenn auch im Augenblick die Beziehungen, die zwischen den Isomeren des Cinchonins bestehen, noch ganz unbekannt sind, so ist durch meine Untersuchung doch festgestellt, dass dieselben in aufeinanderfolgenden Reactionen entstehen, die deutlich zu unterscheiden sind.

Hervorhebenswerth noch ist die Beobachtung, dass die Jodwasserstoffadditionsproducte des Cinchonins, Isocinchonins und β-Cinchonins, die von einander verschieden sein müssen, da sie bei Abspaltung der Jodwasserstoffsäure andere Producte liefern, in all ihren sonstigen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt und Löslichkeit so ähnlich sind, dass sie nach diesen unbedingt als identisch angesehen werden müssten.

Über das Laudanin

von

Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

Das Laudanin wurde von Hesse[1] im Jahre 1870 im Opium entdeckt und ihm nach den damals ausgeführten Analysen die Formel $C_{20}H_{25}NO_3$ zugeschrieben. In einer späteren Abhandlung,[2] in welcher die ersten Beobachtungen über das chemische und physikalische Verhalten des neuen Alkaloids im Wesentlichen bestätigt werden und eine Reihe neuer Salze desselben beschrieben wird, gelangt Hesse für dasselbe zu der um ein Atom Sauerstoff reicheren Formel $C_{20}H_{25}NO_4$. Schliesslich macht Hesse[3] noch Mittheilungen über das Verhalten des Laudanins in chloroformischer und alkalisch-wässeriger Lösung, zu polarisirtem Licht.

Nach Hesse's Beobachtungen gab eine Lösung in Chloroform, in welcher $p = 2$, $l = 200$ und $t = 22 \cdot 5°$, $\alpha = -0 \cdot 54°$, woraus sich $\alpha D = -13 \cdot 5°$ berechnet.

Die wässerig-alkalische Lösung enthielt $p = 1$, 2 Moleküle Na_2O und lieferte bei $t = 22 \cdot 5°$ und $l = 220$ eine Ablenkung von $-0 \cdot 25°$ oder $\alpha D = -11 \cdot 36$.

Das salzsaure Laudanin wurde hingegen von Hesse in wässeriger und alkoholischer Lösung, sowie auch in salzsaurer Lösung inactiv befunden und er äussert sich hierüber in folgender Weise:

---

[1] Liebig's Annalen, Bd. 153, S. 53.
[2] Liebig's Annalen, Supplbd. 8, S. 272.
[3] Liebig's Annalen, Bd. 176, S. 201.

»Das Rotationsvermögen unseres Alkaloids ist also, nachdem sich letzteres mit Salzsäure verband, völlig verschwunden, allein dasselbe kommt sogleich wieder zum Vorschein, wenn die Säure durch eine stärkere Base, etwa Natron gebunden wird.«

Für das Papaverin lagen ähnliche Angaben Hesse's vor; auch diese Base sollte optisch activ, ihr Chlorhydrat inactiv sein, und Landolt[1] bezeichnete desshalb diese beiden Alkaloide als Ausnahmen von der Regel, dass active Substanzen auch active Derivate liefern, wenn bei den chemischen Veränderungen denen sie unterworfen werden, die Constitution des Moleküles erhalten bleibt.

Vor mehr als vier Jahren habe ich,[2] veranlasst durch den Umstand, dass die von mir ermittelte Structurformel des Papaverins kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, das absolut reine Alkaloid auf sein optisches Drehungsvermögen untersucht und in Übereinstimmung mit dessen Formel, im Gegensatze aber zu Hesse's Angaben, gefunden, dass reines Papaverin inactiv ist.

Schon damals habe ich darauf hingewiesen, dass es wünschenswerth wäre, wenn auch reines Laudanin diesbezüglich nochmals untersucht würde, da es nach Hesse's Angaben, wie Papaverin, ein der Theorie und der Erfahrung in gleicher Weise widersprechendes Verhalten zeigen sollte, insoferne, als die freie Base ein Drehungsvermögen zeige, das Chlorhydrat aber inactiv wäre.

Da auf diesen Punkt seither nicht zurückgekommen worden ist, habe ich die Untersuchung nun selbst ausgeführt.

Das von der Firma E. Merck bezogene Laudanin zeigte alle diesem Alkaloide von Hesse[3] und von Kauder[4] zugeschriebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°, es löst sich sehr leicht in Chloroform, leicht in heissem Alkohol, aus welchem Lösungsmittel es beim Erkalten in ziemlich grossen Körnern auskrystallisirt.

---

[1] Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig 1879. S. 33, Fussnote.

[2] Monatshefte für Chemie, 9. Bd., S. 42.

[3] L. c.

[4] Archiv für Pharmacie, Bd. 228, S. 420 und E. Merck's Circular, Jänner 1890.

In reiner concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte mit sehr schwach rosenrother Färbung, in eisenoxydhältiger concentrirter Schwefelsäure ebenso, beim Erwärmen werden beide Flüssigkeiten, besonders aber die eisenoxydhältige, dunkelviolett.

Wenn man Krystalle von Laudanin mit Eisenchlorid übergiesst, so entsteht eine smaragdgrüne Lösung. In verdünnter Kali- oder Natronlauge löst es sich beim Erwärmen auf, und nach Zusatz concentrirter Laugen scheidet sich die Kaliumverbindung in Form sehr feiner zarter Nädelchen ab.

Bei der Verbrennung der über Schwefelsäure getrockneten Base wurden Zahlen erhalten, welche mit der späteren Hesse'schen Formel in befriedigender Übereinstimmung sind.

0·1920*g* Substanz gaben 0·4909*g* Kohlensäure und 0·1278*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4$
C........	69·73	69·95
H........	7·40	7·30

Diese Substanz wurde nochmals aus Alkohol umkrystallisirt; sie gab dann in einer Lösung von Chloroform, worin $p = 3·035$ bei $t = 21°$ und $l = 22\,cm$, $\alpha = +0·0038$ als Mittel von zahlreichen Ablesungen, die theils positiv, theils negativ waren.

Dies entspricht $[\alpha D] = +0·057°$, ein Werth, der innerhalb der Grenzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler liegt.

Reines Laudanin ist demnach optisch inactiv, und es sind daher keine Ausnahmen von der oben erwähnten Regel mehr bekannt.

Aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol konnten bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels ziemlich gut ausgebildete Krystalle von Laudanin erhalten werden.

Herr Prof. Becke hatte die Güte, dieselben durch seinen Assistenten Herrn Josef Blumrich krystallographisch unter-

suchen zu lassen. Den beiden genannten Herren bin ich für nachstehende Mittheilungen zu Dank verpflichtet:

»Krystallsystem: Rhombisch

$$a : b : c = 0\cdot7846 : 1 : 0\cdot6124.$$

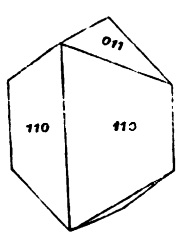


Fig. 1.

Kleine, bis 1 *mm* hohe Säulchen von einfacher Begrenzung: *m* (110) ∞P vorwaltend, *e* (011) $P\breve{\infty}$.

Durch Vicinalflächen waren die Reflexbilder häufig gestört; indessen lässt die regelmässige Vertheilung der Reflexe, namentlich der Domenflächen, keinen Zweifel zu, dass die Laudaninkrystalle der holoëdrischen Abtheilung zuzuweisen sind.

Eine deutliche Spaltbarkeit ist nach *e* (011) vorhanden.

	Gemessen	Berechnet
$m : m = (110) : (\bar{1}10) =$	103° 43′	103° 58′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0) =$	76° 13′	76° 2′
$e : e = (011) : (0\bar{1}1) =$	63° 1′	62° 48′
$e : e = (011) : (01\bar{1}) =$	116° 57′	117° 12′
$m : e = (110) : (011) =$	71° 24′	71° 17′
$m : e = (110) : (0\bar{1}1) =$	108° 50′	108° 43′

Zur Berechnung des Axenverhältnisses wurden alle gemessenen Winkel herangezogen.

Die Ebene der optischen Axen liegt parallel (010). In der Richtung der Verticalen *c* tritt die erste, negative Mittellinie aus. Der Axenwinkel ist klein, die Dispersion deutlich $\rho > v$.«

Methoxylbestimmung im Laudanin.

Die Bestimmung wurde nach dem bekannten Zeisel'schen Verfahren, in der von Benedikt vorgeschlagenen Modification ausgeführt.

0·3229 *g* Substanz gaben 0·6401 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 3 (OCH_3) in $C_{20}H_{25}NO_4$
$(-OCH_3)$	26·15	27·11

Das Resultat lässt keinen Zweifel darüber aufkommen, dass im Molekül des Laudanins $3(OCH_3)$ enthalten sind. Da die Gegenwart Einer Hydroxylgruppe durch die Bildung einer Kalium- und Natriumverbindung, aus welchen sich ein Methylester durch Behandlung mit Jodmethyl darstellen lässt, erwiesen ist, so kann man die Formel des Laudanins auf Grund dieser beiden Beobachtungen in folgender Weise schreiben:

$$C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3(OH).$$

Oxydation des Laudanins mit Kaliumpermanganat.

Diese, als Vorversuch anzusehende Oxydation wurde mit nur 2*g* Substanz ausgeführt und es gelang desshalb auch nicht, alle hiebei entstehenden Oxydationsproducte zu isoliren und auf ihre chemische Natur zu untersuchen; der Versuch wird aber trotzdem mitgetheilt, weil es möglich war, wenigstens Eine Verbindung mit vollkommener Sicherheit zu identificiren und die Bildung derselben es gestattet, mit grosser Wahrscheinlichkeit Schlüsse zu ziehen, die für die Ermittlung der Structur des Laudanins von Wichtigkeit sind.

2*g* Laudanin wurden in 100 cm^2 Wasser eingetragen und so viel Kalilauge hinzugefügt, als zur Lösung erforderlich war, dann mit einer $4^0/_0$igen Chamäleonlösung in der Wärme oxydirt, bis die Reduction nur mehr sehr langsam erfolgte.

Die alkalische Lösung wurde vom Braunstein abfiltrirt, dieser in Wasser suspendirt mit Schwefeldioxyd in Lösung gebracht; es bleibt ein organischer Rückstand ungelöst, der seiner geringen Menge wegen nicht untersucht werden konnte.

Das Filtrat vom Braunstein wurde mit Schwefelsäure angesäuert und oft mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren hinterlässt derselbe einen krystallinischen Rückstand, der einmal aus Wasser umkrystallisirt den Schmelzpunkt 180—181° hatte und sich hiebei unter heftiger Gasentwicklung zersetzte; die geschmolzene Probe wurde nach dem Erstarren abermals bis zur Verflüssigung erhitzt, die nun bei 174° erfolgte. Dies ist das Verhalten der Metahemipinsäure, die ich auch bei der Oxydation des Papaverins[1] erhalten hatte. Ich über-

[1] Monatshefte, 6. Bd., S. 380.

zeugte mich durch einen weiteren Versuch, dass das Oxydationsproduct, wenn recht langsam erhitzt wird, sich schon bei 175° verflüssigt, wie ich es seinerzeit bei der Metahemipinsäure[1] beobachtet hatte.

Zur weiteren Bestätigung wurden die für die genannte Säure charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid, Silbernitrat und Bleizucker ausgeführt und auch hierin die vollkommenste Übereinstimmung mit Metahemipinsäure constatirt.

Schliesslich wurde der noch vorhandene kleine Rest in wässerigem Äthylamin gelöst, die Flüssigkeit zur Trockene gebracht und der Rückstand in einem Röhrchen destillirt. Das erhaltene Destillat verflüssigte sich im Haarröhrchen bei 226—227°. Für Metahemipinsäureäthylimid direct durch Destillation des metahemipinsauren Äthylamins erhalten, hatte ich seinerzeit den Schmelzpunkt 225°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol 230° beobachtet.

Es ist demnach sichergestellt, dass unter den eingehaltenen Bedingungen bei der Oxydation von Laudanin mit Kaliumpermanganat Metahemipinsäure entsteht.

Im Moleküle Laudanin $C_{20}H_{25}NO_4$ ist die Gegenwart von drei OCH_3 und von Einem —OH, durch die Methoxylbestimmung und die Möglichkeit der Bildung eines Laudaninmethyläthers erwiesen, so dass dessen Formel aufgelöst werden konnte in $C_{17}H_{15}N(OCH_3)_3(OH)$. Durch den weiteren Nachweis der Bildung von Metahemipinsäure bei der Oxydation von Laudanin ist die Gegenwart des Atomencomplexes

$$\begin{array}{l} CH_3O \\ CH_3O \end{array} \left\langle \begin{array}{c} \\ \end{array} \right\rangle \begin{array}{l} -C- \\ -C- \end{array}$$

unzweifelhaft festgestellt, welcher höchst wahrscheinlich einem Isochinolinkerne angehört.

Das Laudanin ist isomer mit dem Tetrahydropapaverin mit demselben aber gewiss nicht identisch.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

[1] Monatshefte, 9. Bd., S. 762.

Zur Kenntniss der Papaverinsäure

von

G. Goldschmiedt und **F. Schranzhofer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor drei Jahren hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Strache[1] unter dem Titel: »Zur Kenntniss der Orthodicarbonsäuren des Pyridins« eine vorläufige Mittheilung gemacht, in welcher an dem Verhalten der Cinchomeronsäure und Papaverinsäure gezeigt wurde, dass diese Säuren sich in vieler Beziehung der Phtalsäure ähnlich verhalten.

Die Untersuchung sollte auf andere Orthodicarbonsäuren ausgedehnt und auch über obige Säuren eingehender berichtet werden.

Infolge der seither mehrmals erfolgten Änderung in der Stellung des Einen von uns, hat die Fertigstellung dieser Arbeiten sowie auch mancher anderer[2] eine Verzögerung erlitten und es sind desshalb seither nur die an der Cinchomeronsäure gemachten Beobachtungen von Strache[3] ausführlich veröffentlicht worden.

Obwohl wir auch jetzt nur über die Papaverinsäure zu berichten in der Lage sind, so wollen wir doch, um den Gegenstand nicht noch länger liegen zu lassen, die Resultate der mit dieser Substanz ausgeführten Versuche veröffentlichen.

---

[1] Goldschmiedt und Strache, Monatshefte für Chemie X, 156.

[2] Demnächst sollen die Untersuchungen »über die Einwirkung von JCH_3 auf Papaverinsäure« und über die Einwirkung von JCH_3 auf Tetrahydropapaverin abgeschlossen werden.

[3] Strache, Monatshefte für Chemie XI, 133.

Papaverinsäureanhydrid.

Zur Darstellung des Anhydrids der Papaverinsäure wird dieselbe bei 100° getrocknet und mit der vier bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich nichts aus. Man stellt die Lösung ins Vacuum über Ätzkalk, wobei sich das Anhydrid nach einiger Zeit in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nädelchen abscheidet, die am besten aus Benzol umkrystallisirt werden. Der Schmelzpunkt des Anhydrids, das sich leicht wieder mit Wasser zu Papaverinsäure verbindet, liegt bei 169—170°. Es lässt sich unzersetzt sublimiren.

I. 0·2331 *g* Substanz gaben 0·5208 *g* Kohlensäure und 0·0764 *g* Wasser.

II. 0·4582 *g* Substanz gaben bei $B = 749·8$ und $t = 19°$, $V = 18·5\,cm^3$ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{11}NO_6$
C	60·93	—	61·37
H	3·63	—	3·51
N	—	4 58	4·47

Papaverinsäuremonomethylester.

5 *g* Papaverinsäureanhydrid wurden mit 10 *g* Methylalkohol übergossen und am Rückflusskühler erhitzt; es erfolgt augenblickliche Lösung; nach mehrstündigem Kochen wurde erkalten gelassen, wobei die Flüssigkeit zu gelblich weissen Kryställchen erstarrt, die abgesaugt und durch Auskochen mit Benzol gereinigt wurden. Die so erhaltene Substanz stellt ein nur schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Pulver dar, das beim Erwärmen in der Capillare sich bei 152° deutlich gelb färbt und bei 153° schmilzt. Es löst sich in Wasser bei Siedehitze, ohne Zersetzung zu erleiden.

0·3103 *g* Substanz gaben 0·6750 *g* Kohlensäure und 0·1235 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO_7$
C........	59·32	59·13
H........	4·41	4·34

Papaverinsäuremonoäthylester.

Dieser Ester wurde dargestellt sowohl durch Kochen von Anhydrid mit absolutem Alkohol, als durch Kochen von Papaverinsäure mit Alkohol und Essigsäureanhydrid. Man erhält ihn auf diese Weise in Gestalt weisser atlasglänzender bei 187—188° schmelzender Nädelchen, die mit Alkohol gewaschen und getrocknet, analysirt wurden.

0·2148 *g* Substanz gaben 0·4692 *g* Koslensäure und 0·0881 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}NO_7$
C........	59·57	59·83
H........	4·56	4·71

Wenn man den Ester in verdünntem Ammoniak auflöst und am Wasserbade nahezu zur Trockene eindampft, so erhält man einen beim Erkalten zu Krystallnadeln erstarrenden Rückstand eines in Wasser leicht löslichen Ammoniaksalzes, das aber, wie aus der Analyse des aus ihm durch Fällung mit Silbernitrat erhaltenen Silbersalzes hervorgeht, nicht das Ammoniumsalz der Estersäure ist, sondern das daraus durch Verseifung entstehende papaverinaminsaure Ammonium.

Papaverinaminsaures Silber.

Ein in lichtbeständigen Nadeln krystallisirendes Salz:

$$(CH_3O)_2C_6H_3{-}CO{-}C_5H_3N\begin{matrix}CONH_2\\CO_2Ag\end{matrix}$$

0·1637 *g* Substanz gaben 0·2820 *g* Kohlensäure, 0·0496 *g* Wasser und 0·0429 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_3O_6Ag$	Berechnet für $C_{17}H_{14}NO_6Ag$
C........	44·27	43·83	45·13
H........	3·17	3·19	3·10
Ag......	24·69	24·66	23·89

Papaverinaminsaures Ammonium.

Papaverinsäureanhydrid wird in Benzol gelöst und trockenes Ammoniak durch die Lösung geleitet; es scheidet sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der abfiltrirt mit Benzol gewaschen wurde und dessen Analyse zur Formel $C_{16}H_{17}N_3O_6$ führte.

0·2127 *g* Substanz gaben 0·4296 *g* Kohlensäure und 0·0937 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_3O_6$
C........	55·08	55·33
H........	4·90	4·92

Versuche, welche ausgeführt wurden, um aus dem papaverinaminsauren Ammon Papaverinsäureimid darzustellen, misslangen. Wenn man das Salz erhitzt, bis NH_3 entweicht, so bläht es sich dabei auf, färbt sich zuerst gelb, dann dunkelbraun; der amorphe Rückstand löst sich in Alkohol mit prachtvoll kornblumenblauer Farbe.

Anilpapaverinsaures Anilin.

3 *g* Papaverinsäureanhydrid wurden mit 11 *g* Anilin in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen über freier Flamme erhitzt, das überschüssige Anilin abgeraucht, der Rückstand in kaltem Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die Substanz fiel, aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol umkrystallisirt, stets amorph aus. In der Capillare erhitzt, beginnt sie bei 107° zu sintern, bei 119° schmilzt sie zu bräunlichen an der Wand haftenden Tröpfchen, die bis über 140° erhitzt, keine Veränderung zeigten.

Beim Erhitzen in der Eprouvette auf höhere Temperatur findet Abspaltung von Anilin statt, doch ist es nicht möglich, das zu erwartende Papaverinsäurephenylimid zu isoliren.

I. 0·2255 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·5590 *g* Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

II. 0·4805 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 37·5 *cm*³ Stickstoff bei 190° C. und 744 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{25}N_3O_6$
	I.	II.	
C	67·56	—	67·33
H	4·95	—	5·01
N	—	8·76	8·41

Über die Esterificirung der Opiansäure

von

Dr. **Rud. Wegscheider.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Einwirkung von Jodalkyl auf opiansaures Silber und von Alkohol auf freie Opiansäure führt, wie ich kürzlich [1] gezeigt habe, zu isomeren esterartigen Abkömmlingen der Opiansäure. Ausser diesen beiden Methoden zur Esterdarstellung ist bei der Opiansäure nur noch eine mit gutem Erfolg angewendet, aber nicht näher studirt worden, nämlich die Einwirkung von Alkohol auf das Chlorid der Opiansäure.[2] Der auf diesem Wege erhaltene Äthylester muss im Sinne der in meiner letzten Mittheilung gegebenen Auseinandersetzungen als ψ-Ester betrachtet werden, was einigermassen auffällig ist. Zwei andere Methoden, die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf alkoholische Opiansäurelösung[3] und von Jodalkyl auf opiansaures Kali,[4] haben sich als zur Darstellung von Estern nicht geeignet erwiesen; die erstere, weil Esterbildung entweder nicht oder nur unvollständig eintritt, die letztere, weil bei der Temperatur, bei welcher die Substanzen auf einander einwirken, auch schon tiefergehende Zersetzung eintritt. Diese Sachlage liess mir weitere Versuche über die Darstellung von Opiansäureestern als wünschenswerth erscheinen, umsomehr, als die einzige bisher bekannte Methode zur Gewinnung wahrer Ester unbequem werden kann. Die käufliche Flusssäure enthält nicht selten

---

1 Monatshefte für Chemie, **13**, 252 (1892).

2 Prinz, Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).

3 Wöhler, Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 5 (1844).

4 Wegscheider, Monatshefte für Chemie, **3**, 356 (1882).

erhebliche Mengen von Salzsäure und Kieselfluorwasserstoff, was sich bei der Darstellung des nöthigen Fluorsilbers unangenehm bemerkbar macht.

I. Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei.

Opiansaures Blei ist bereits von Wöhler dargestellt worden.[1] Seine Angaben stehen mit meinen Beobachtungen nicht völlig in Übereinstimmung. Opiansäure wurde in heissem Wasser gelöst und mit einem Überschuss von Bleicarbonat eine Stunde gekocht. (Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dass 1 Theil Opiansäure etwa 60 Theile heisses, oder 400 Theile kaltes Wasser zur Lösung braucht.) Dann wurde filtrirt und durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht. Aus der Mutterlauge wurden drei weitere Fractionen erhalten, die sich alle als opiansaures Blei erwiesen. Ich hebe dies hervor, weil ich seinerzeit die Erfahrung gemacht habe, dass Opiansäure beim Kochen mit Silbercarbonat sich sehr schwer vollständig in das Salz verwandeln lässt.[2] Das so erhaltene opiansaure Blei bildete gelbe Nadeln mit drei Molekülen Krystallwasser, die sich in Wasser unschwer lösen; die Lösung reagirt sauer und wird durch Bleiessig nicht gefällt. In Alkohol ist das Salz ebenfalls löslich, in Benzol dagegen fast unlöslich. Im Capillarrohr schmilzt es unscharf bei 130—140°, vorher entwässert bei 120 – 130°. Im Exsiccator verwittert es, bei 100° verliert es das Krystallwasser vollständig. Im Trockenschrank bei 130° schmilzt das entwässerte Salz ohne weiteren Gewichtsverlust und erstarrt beim Erkalten zu einem durchscheinenden Harz, welches beim Übergiessen mit Wasser wieder krystallinisch wird. Das getrocknete Salz ist hygroskopisch.

Die erste und die letzte Fraction wurden analysirt.

I. 0·6260 *g* lufttrockene Substanz von der ersten Fraction verloren bei 100° 0·0526 *g* Wasser. Die wasserfreie Substanz (0·5734 *g*) gab nach dem Ausfällen mit Ammoncarbonat und Glühen 0·2026 *g* PbO.

---

[1] Annalen der Chemie und Pharmacie, **50**, 4—5 (1844).

[2] Monatshefte für Chemie, **3**, 354 (1882).



II. 0·4542 *g* Substanz von der letzten Fraction verloren bei 100° 0·0361 *g* Wasser. Die wasserfreie Substanz (0·4181 *g*) lieferte 0·1479 *g* PbO.

		Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
$C_{20}H_{18}O_{10}Pb$	625·03	—	—	—
$3H_2O$	54·02	7·96%	8·40%	7·95%
	679·05			
C_{20}	240·06	—	—	—
H_{18}	18·06	—	—	—
O_9	144·00		—	—
PbO	222·91	35·66	35·33	35·38
	625·03			

Wöhler gibt an, dass das bei 100° getrocknete Salz zwei Moleküle bei 150° austreibbares Wasser enthalte und bei 150° schmelze.

Bei den gleich zu besprechenden Versuchen über die Einwirkung von Jodmethyl auf opiansaures Blei habe ich dieses Salz gelegentlich der Rückgewinnung des nicht in Reaction getretenen Theiles ebenfalls aus wässeriger Lösung in einer anderen Modification (mit zwei Molekülen Krystallwasser) erhalten, die neben den beschriebenen Nadeln auskrystallisirte. Herr Dr. R. Köchlin hatte die Güte, das Salz $C_{20}H_{18}O_{10}Pb.2H_2O$ in der mineralogisch-petrographischen Abtheilung des k. k. Naturhistorischen Hofmuseums krystallographisch zu untersuchen und mir über die Ergebnisse folgendes mitzutheilen:

»Krystallform monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2\cdot 2028 : 1 : 1\cdot 1637.$$
$$\beta = 48°18\cdot 2'$$

Auftretende Formen: $b = (010)$, $m = (110)$, $p = (111)$.

Am Kopfe sind die Krystalle durch ein gross entwickeltes Längsdoma abgeschlossen, das in Folge seiner starken Krümmung nicht messbar ist.

	bp_1 (010) (111)	m_1p_1 (110) (111)	m_1p_1 ($\bar{1}$10) (111)	m_1b (110) (010)
Mit Ausgleich gerechnet	58°19'	34°33·4'	85°45·1'	31°17·8'
Gemessen (im Mittel)	58 15	34 38	85 48	31 16

Die Krystalle sind stets nur zur Hälfte ausgebildet und nach einer Seite durch eine Ebene, die keine gesetzmässige Lage hat (Anwachsfläche), abgeschlossen. Da diese Ebene fast in jedem Krystall anders liegt, sind sich die einzelnen Individuen nicht ähnlich und scheint ihre Entzifferung im ersten Momente schwierig.

Die schwefelgelben, durchsichtigen bis durchscheinenden Krystalle, welche durchschnittlich 4 *mm* gross sind, zeigen starken Pleochroismus und auf (010) eine Auslöschungsschiefe von ungefähr 26° (von $+c$ gegen $-a$ zu). Ein Krystall schien treppenförmig nach (110) angespalten zu sein; doch gelang es nicht, weitere Spaltflächen herzustellen, was aber in der Weichheit und Brüchigkeit der Substanz begründet sein kann.«

Die Analyse dieser Krystalle ergab Folgendes:

0·3863 *g* Substanz verloren bei 100° 0·0226 *g* Wasser. Die wasserfreie Substanz (0·3637 *g*) lieferte 0·1295 *g* PbO.

		Berechnet	Gefunden
$C_{20}H_{18}O_{10}Pb$	625·03	—	—
$2H_2O$	36·01	5·45%	5·85%
	661·04		
PbO (in der wasserfreien Substanz)		35·66	35·61

Das opiansaure Blei wird von Jodmethyl nur sehr schwer angegriffen. Bei dem ersten Versuch wurden 4·8 *g* entwässertes Salz mit Methylalkohol und dem anderthalbfachen der berechneten Menge Jodmethyl mehrere Stunden am Wasserbade gekocht, wobei fast völlige Lösung eintrat. Beim Abdestilliren eines Theiles des Methylalkohols schied sich etwas Jodblei aus. Der syrupöse Verdunstungsrückstand wurde durch Anrühren mit Benzol zum Krystallisiren gebracht und dann mit kaltem Benzol verrieben. Der grösste Theil blieb ungelöst und bestand aus opiansaurem Blei.

Die Benzollösung wurde durch Einengen von etwas in Lösung gegangenem Bleisalz befreit und dann mit Petroläther gefällt. Es fielen 0·2 *g* reiner Opiansäuremethyl-ψ-Ester (Schmelzpunkt 103—104°) heraus. Das Filtrat lieferte beim Verdunsten einen Rückstand, der 0·4 *g* wog und bei 71—96°

schmolz. Ob er etwas wahren Ester enthielt, lasse ich dahingestellt, da die geringe Menge Isolirungsversuche aussichtslos machte.

Die Bildung von ψ-Ester bei dieser Reaction ist wohl auf die Anwesenheit des Methylalkohols zurückzuführen. Wahrscheinlich bildet sich nach der Gleichung

$$Pb\,(C_{10}H_9O_5)_2 + 2\,CH_3J + 2\,CH_3OH = \\ = 2\,C_{10}H_{10}O_5 + PbJ_2 + 2\,(CH_3)_2O$$

freie Opiansäure und Methyläther; die freie Opiansäure unterliegt dann der Einwirkung des kochenden Methylalkohols.

Um die Reaction zwischen Methylalkohol und freier Opiansäure auszuschliessen, wurde das getrocknete Bleisalz der Einwirkung von Methyljodid allein ausgesetzt. Bei $1^3/_4$ stündigem Kochen am Rückflusskühler mit überschüssigem Jodmethyl tritt keine Reaction ein. Der nach dem Verdunsten des Jodmethyls bleibende Rückstand gibt an kaltes Benzol nur Spuren einer Substanz ab, die wasserlöslich und daher jedenfalls opiansaures Blei ist.

Bei vierstündigem Erhitzen des Bleisalzes ($3^3/_4$ *g*) mit überschüssigem Methyljodid in einer Einschmelzröhre auf 100° erhält man etwas wahren Opiansäureester. Der Röhreninhalt wurde zur Trockene verdunstet und der Rückstand mit kaltem Benzol ausgezogen. Das Benzolunlösliche wurde mit Wasser gekocht, von ungelöstem Jodblei abfiltrirt und die wässerige Lösung eingeengt. Aus dem Auskrystallisirenden konnten neben etwas Jodblei opiansaures Blei und freie Opiansäure (feine Nadeln vom Schmelzpunkt 142—145, die sich mit Schwefelammonium nicht schwärzten) ausgelesen werden. Das Filtrat enthielt noch opiansaures Blei. Die Benzollösung lieferte beim Fällen mit Petroläther ein Gemisch von unreiner freier Opiansäure und von wahrem Opiansäuremethylester, dessen wohlausgebildete Krystalle leicht durch Auslesen gesammelt werden konnten; sie wogen 0·3 *g* und schmolzen bei 81—83°. Die von Jod etwas gefärbte Mutterlauge enthielt noch 0·42 *g* unreineren Ester (Schmelzpunkt 73—81°).

Es ist nicht anzunehmen, dass die Anwendung einer höheren Temperatur zu einer brauchbaren Darstellungsmethode

für den wahren Ester führt, da schon bei 100° Nebenreactionen zu einer nicht unerheblichen Bildung von freier Opiansäure führen. Immerhin aber steht der Verlauf der Einwirkung von Jodmethyl auf das Bleisalz mit der Annahme wohl im Einklang, dass der bei 83° schmelzende Ester die Constitution eines wahren Opiansäureesters besitzt.

II. Einwirkung von methylschwefelsaurem Natron auf opiansaures Natron.

Das noch nicht beschriebene opiansaure Natron habe ich durch genaues Neutralisiren von Opiansäure mit Natriumcarbonat und Eindampfen erhalten. Die Lösung (aus 5 *g* Opiansäure) krystallisirt erst, wenn sie sehr concentrirt geworden ist; dann erstarrt sie zu einem strahligen Kuchen. Das Natronsalz gleicht also darin dem von mir[1] beschriebenen Kalisalz. Für die Analyse wurde ein Theil des noch feuchten Salzes auf einer Thonplatte an der Luft trocknen gelassen.

0·2128 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0·0413 *g* Wasser. Bei 130° bleibt das Gewicht constant. Die wasserfreie Substanz (0·1715 *g*) lieferte 0·0516 *g* Na_2SO_4.

		Berechnet	Gefunden
$C_{10}H_9O_5Na$	232·12	—	—
$3H_2O$	54·02	18·88%	19·41%
	286·14		
C_{10}	120·03	—	—
H_9	9·03	—	—
O_5	80·00	—	—
Na	23·06	9·93	9·76
	232·12		

Beim Erhitzen von entwässertem opiansaurem und methylschwefelsaurem Natron mit Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° tritt keine Reaction ein, wohl aber bei 180°. Nach $2^1/_2$ stündigem Erhitzen war beim Öffnen der Röhre kein erheblicher Druck bemerkbar. Das ausgeschiedene Natriumsulfat

[1] Monatshefte für Chemie, 3, 352 (1882).

wurde abfiltrirt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser angerührt und einen Tag stehen gelassen. Die wässerige Lösung enthielt dann opiansaures Natron und etwas wahren Opiansäuremethylester; ungelöst blieb unreiner Ester vom Schmelzpunkt 66—69°. Etwa ein Drittel der Opiansäure war esterificirt worden. Durch Auflösen des unreinen Esters in wenig Alkohol, Eingiessen in heisses Wasser und Kochen liess sich daraus Opiansäuremethylester vom Schmelzpunkt 81—83° rein darstellen, während beim Eindampfen der Mutterlauge Gemenge von unscharfem Schmelzpunkt (wahrscheinlich Gemenge von Ester und freier Opiansäure) erhalten wurden. Der nicht gereinigte Ester enthielt wahrscheinlich etwas ψ-Ester, dessen Bildung durch eine auf der Zersetzlichkeit der methylschwefelsauren Salze beruhende, zu freier Opiansäure als Zwischenproduct führende Nebenreaction leicht zu erklären ist. Als Darstellungsmethode kann dieses Verfahren ebenfalls nicht empfohlen werden.

III. Einwirkung von Methylalkohol auf das Chlorid der Opiansäure.

Wie ich bereits in meiner letzten Mittheilung angegeben habe, erhält man aus Opiansäurechlorid und Methylalkohol je nach den Versuchsbedingungen wahren Ester oder ψ-Ester.

Das Chlorid der Opiansäure ist bereits von Prinz[1] und von Liebermann[2] dargestellt, aber nicht isolirt worden. Ich habe fünf Theile Opiansäure mit einem kleinen Überschuss von Phosphorpentachlorid (etwa sechs Theilen) verrieben, wobei sich bereits viel Chlorwasserstoff entwickelt, und das Gemisch in einem Kolben mit Luftkühlrohr ungefähr eine Stunde auf beiläufig 70° erwärmt. Die Masse schmilzt rasch zu einer hellrothen Flüssigkeit; nach Beendigung des Erhitzens erstarrt sie beim Abkühlen zu einem fast weissen Kuchen. Das so erhaltene Rohproduct wurde ohne Weiteres zur Esterdarstellung verwendet.

Die Anwendung eines Überschusses von Phosphorpentachlorid scheint unschädlich zu sein; wenigstens habe ich bei

[1] Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 371 (1881).

[2] Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, **19**, 2287 (1886).



einem Versuch, in dem auf einen Theil Opiansäure $2^2/_3$ Theile Phosphorpentachlorid zur Anwendung gelangten, nach dem Behandeln mit Methylalkohol ebenfalls wesentlich Opiansäureester erhalten.

Das Verreiben darf nicht unterlassen werden, da sonst auch durch Erwärmen bis 100° das Zusammenschmelzen des Kolbeninhaltes nicht zu erzielen ist.

Erhitzen über 100° ist unzulässig; das Gemisch färbt sich dann dunkel. Bei einem Versuche habe ich im Kohlensäurestrom auf 110—120° erhitzt. Der fast schwarze harzige Kolbeninhalt gab nach der Behandlung mit Methylalkohol nur wenig Opiansäureester und Opiansäure. Daneben konnten zwei andere farblose Körper (wahrscheinlich Condensationsproducte) gewonnen werden. Der eine (nach verlustreicher Reinigung etwa 3% der angewendeten Opiansäure) schmilzt bei 272° und ist in heissem Alkohol und Eisessig, auch etwas in Wasser löslich. In warmer Kalilauge löst er sich ebenfalls; durch Ansäuern wird er gefällt. Der andere, in noch geringerer Menge erhaltene, schmilzt, aus Alkohol umkrystallisirt, bei 213°, ist in kalter concentrirter Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung auch nach dem Kochen durch Säuren unverändert ausgefällt; es ist daher jedenfalls kein Opiansäureanhydrid. Beide Körper lösen sich in concentrirter Schwefelsäure fast farblos; durch einen Tropfen Salpetersäure wird die Lösung roth gefärbt.

Einmal habe ich auch den Versuch gemacht, das Säurechlorid rein darzustellen, bin aber dabei ebensowenig zum Ziel gelangt, wie Prinz und Liebermann. Ich habe das Rohproduct mit Petroläther verrieben, das Ungelöste auf eine Thonplatte gestrichen und über Nacht bei vermindertem Druck im Exsiccator stehen lassen, dann in absolutem Äther gelöst, die geringen Mengen ungelöster und beim theilweisen Abdestilliren auskrystallisirender, in kalter Kalilauge unlöslicher Substanz beseitigt und die Lösung im Vacuum verdunsten lassen. Der weisse, sich im Exsiccator allmälig röthende Rückstand schmolz bei 79—81° und enthielt 11·5% Chlor (berechnet für Chlorid 15·5%), gab aber beim Behandeln mit Methylalkohol keine erheblichen Mengen Ester, dagegen eine Säure mit intensiv

blauer Eisenreaction. Es ist also wahrscheinlich Methyl aus einer Methoxylgruppe abgespalten worden.

Zur Darstellung des wahren Opiansäuremethylesters wird das erkaltete Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Opiansäure mit Methylalkohol (etwa 16 cm^3 für 1 *g* angewendete Opiansäure) übergossen. Es tritt unter Erwärmung, die durch Kühlung zu mässigen ist, Lösung ein. Man lässt die hellgelbe Flüssigkeit zwölf Stunden stehen und verdünnt hierauf mit dem doppelten Volum Wasser; dabei tritt geringe Trübung ein. Bald beginnt der Opiansäureester so gut wie rein in langen derben Nadeln auszukrystallisiren; nöthigenfalls kann die Krystallisation durch Einsaat eines Splitters des Körpers angeregt werden. Wenn nach längerem Stehen die über den Krystallen stehende Flüssigkeit sich geklärt hat, wird filtrirt. Der ausgeschiedene Ester wiegt ungefähr 70% vom Gewicht der angewendeten Opiansäure. Durch Ausäthern des Filtrats erhält man weitere Mengen von Opiansäuremethylester (15% der Opiansäure), gemengt mit freier Opiansäure (ebenfalls etwa 15%), die durch Verreiben mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak zu trennen sind. Neben der Opiansäure finden sich geringe Mengen schmieriger Substanzen. Dieses Verfahren ist nach meinen Erfahrungen die bequemste Methode zur Darstellung des Opiansäuremethylesters.

Eine erhebliche Verminderung der oben vorgeschriebenen Alkoholmenge dürfte nicht zweckmässig sein. Ein Versuch, bei dem für 1 *g* Opiansäure 8 cm^3 Methylalkohol unter guter Kühlung hinzugefügt wurden, hat zwar dieselbe Ausbeute ergeben, wie oben angegeben. Bei einem zweiten Versuch mit der geringeren Alkoholmenge hingegen, bei welchem nicht gut gekühlt worden war, so dass sich der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzte, und bei dem ferner die methylalkoholische Lösung vor dem Wasserzusatz $2^1/_2$ Tage gestanden war, wobei sie sich dunkler färbte, blieb eine geringe Menge einer bei 225—226° schmelzenden Substanz (wahrscheinlich Opiansäureanhydrid) ungelöst; durch fractionirte Fällung mit Wasser erhielt ich zuerst 1% der angewandten Opiansäure an ziemlich schmierigem wahrem Ester, dann in zwei Fractionen 47% ψ-Ester, aus der Ätherausschüttelung 23% ψ-Ester und 26% Opiansäure. Bei

einem anderen Versuche, in welchem auf 1 *g* Opiansäure nur 1·8 cm^3 Methylalkohol angewendet wurden, trat unter lebhaftem Sieden und unter starker Chlorwasserstoffentwicklung Lösung ein; der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der mit der Pumpe filtrirt wurde. Das Auskrystallisirende war ψ-Ester (61% der angewendeten Opiansäure. Das Filtrat gab beim Fällen mit Wasser unreinen wahren Ester (ungefähr 30% der Opiansäure).

Diese Verhältnisse werden aufgeklärt durch die im folgenden Abschnitt mitzutheilenden Versuche.

IV. Einwirkung von chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol auf Opiansäure und ihre Methylester.

a) Verhalten des Opiansäuremethyl-ψ-Esters. 2 *g* Substanz wurden in 50 cm^3 Methylalkohol gelöst; die Lösung wurde unter Erwärmen mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, mehrere Tage stehen gelassen und dann von einer geringen Menge Harz abfiltrirt. Das Filtrat wurde fractionirt mit Wasser gefällt. Die vier ersten Fractionen waren schmierig; durch Verseifung konnte daraus nur eine geringe Menge Opiansäure gewonnen werden, während die Hauptmasse allen Reinigungsversuchen widerstand. Die fünfte (letzte) Fraction erwies sich als unveränderter ψ-Ester. Durch Ausäthern des Filtrates wurde freie Opiansäure, verunreinigt durch eine Substanz mit violblauer Eisenreaction (Methylnoropiansäure?) und etwas ψ-Ester, verunreinigt durch eine weiche, in verdünntem Ammoniak wenig lösliche Substanz, erhalten.

b) Verhalten des Opiansäuremethylesters. Ein Versuch wurde ebenso wie beim ψ-Ester durchgeführt und lieferte auch dieselben Producte (Harze, etwas ψ-Ester, freie Opiansäure, eine Substanz mit violblauer Eisenreaction und eine weiche, in verdünntem Ammoniak wenig lösliche Substanz).

Die letzterwähnte Substanz gab in beiden Fällen beim Verseifen, Ansäuern und Ausäthern wieder ein schmieriges Product, ist also wahrscheinlich nicht unreiner Opiansäureester.

Vier weitere Versuche wurden in der Kälte ausgeführt, indem kalte Lösungen des Esters in Methylalkohol mit

kaltem, mit Chlorwasserstoff gesättigtem Methylalkohol versetzt wurden.

I. Versuch. 0·5 *g* Ester wurden in 5 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 15 cm^3 Chlorwasserstoff-Methylalkohol versetzt; es tritt Rothfärbung ein, die rasch bis zu einem fast undurchsichtigen Violett zunimmt. Nach 17$^1/_2$ Stunden wurde durch Wasser nur Schmieriges ausgefällt. Das Filtrat wurde ausgeäthert; der Äther enthielt ψ-Ester, Opiansäure und die erwähnte weiche Substanz.

II. Versuch. 3 *g* Ester wurden in 10 cm^3 Methylalkohol gelöst und mit 10 cm^3 Chlorwasserstoff-Methylalkohol versetzt, wobei Rothfärbung eintrat. Nach 25 stündigem Stehen wurde durch fractionirte Fällung mit Wasser schmieriges und 1·5 *g* unreiner ψ-Ester erhalten. Das Filtrat gab nach dem Ausäthern und Trennen mit kaltem verdünntem Ammoniak 0·75 *g* mit der weichen Substanz verunreinigten ψ-Ester und 0·31 *g* Opiansäure.

III. Versuch. Die Lösung von 0·5 *g* Ester in 15 cm^3 Methylalkohol wurde mit 5 cm^3 Chlorwasserstoff-Methylalkohol 17 Stunden stehen gelassen; es trat keine erhebliche Färbung ein. Wasser fällte nur sehr wenig Schmieriges. In den Äther giengen etwas unveränderter Ester, viel ψ-Ester, Opiansäure und die weiche Substanz.

IV. Versuch. Die Lösung von 0·5 *g* Ester in 10 cm^3 Methylalkohol wurde mit 1 cm^3 Chlorwasserstoff-Methylalkohol 22 Stunden stehen gelassen. Die Flüssigkeit blieb ungefärbt. Wasser fällte 0·23 *g* unveränderten Ester. Durch Ausschütteln mit Äther wurden 0·14 *g* unveränderter Ester und 0·04 *g* Opiansäure gewonnen.

Bei Gegenwart von wenig Chlorwasserstoff wird also der Ester in geringem Masse verseift; bei steigendem Gehalt an Chlorwasserstoff nimmt die Verseifung zu, ausserdem findet Umlagerung in den isomeren ψ-Ester statt. Die daneben auftretende weiche Substanz könnte vielleicht das Acetal des Opiansäureesters enthalten. In sehr chlorwasserstoffreichen Lösungen findet ausserdem Verharzung, in der Wärme auch tiefergehende Zersetzung statt.

c) Verhalten der freien Opiansäure. 3 *g* Opiansäure wurden mit einem Gemisch von je 10 cm^3 reinem und mit Chlor-

wasserstoff gesättigtem Methylalkohol übergossen. Nach einigen Stunden tritt unter Dunkelrothfärbung völlige Lösung ein. Nach 25 Stunden wurde fractionirt mit Wasser gefällt; die erste und vierte Fraction waren schmierig, die zweite und dritte gaben 1·47 *g* mit Schmiere verunreinigten ψ-Ester. Durch Ausäthern des Filtrates und Behandeln des Ätherrückstandes mit kaltem sehr verdünntem Ammoniak wurden 0·3 *g* Opiansäure und 0·87 *g* in Ammoniak Unlösliches (Schmelzpunkt 64—108°) erhalten. In letzterem konnten ψ-Ester und die weiche Substanz nachgewiesen werden; ausserdem dürften noch geringe Mengen Opiansäure dabei gewesen sein. Die bei diesem Versuch erhaltenen Producte sind also qualitativ und quantitativ identisch mit dem unter gleichen Bedingungen (II. Versuch) aus dem Opiansäuremethylester erhaltenen; Opiansäure wird durch methylalkoholische Salzsäure in den ψ-Ester verwandelt, die Reaction wird aber durch den entgegengesetzten Vorgang der Verseifung des ψ-Esters begrenzt.

Aus den mitgetheilten Versuchen ergibt sich zunächst, dass der ψ-Ester gegen methylalkoholische Salzsäure beständiger ist, als freie Opiansäure und deren normaler Ester. Das steht in Einklang mit den von mir aufgestellten Formeln, denen zufolge nur der ψ-Ester keine Aldehydgruppe enthält. Die Überführung der Opiansäure in den ψ-Ester ist als Anlagerung von Methylalkohol an die Aldehydgruppe aufzufassen, gerade so wie bei der Einwirkung von kochendem reinem Methylalkohol auf Opiansäure; nur wird die Anlagerung in dem zuletzt mitgetheilten Versuch nicht durch erhöhte Temperatur, sondern durch die condensirende Wirkung des Chlorwasserstoffs bewirkt.

Die Umlagerung des wahren Esters in den ψ-Ester lässt sich in zweierlei Weise erklären. Entweder kann man annehmen, dass zuerst an die Aldehydgruppe Methylalkohol angelagert wird; dann könnte das gebildete Hydroxyl zusammen mit dem in der Carboxylgruppe stehenden Methyl wieder als Methylalkohol abgespalten werden, wobei die Bildung des Lactonringes stattfindet. Oder es könnte zuerst der Ester verseift und

dann die gebildete Opiansäure in den ψ-Ester übergeführt werden. Der mit dem Ester angestellte Versuch IV., bei welchem nur Verseifung, aber keine Umlagerung beobachtet wurde, scheint für die zweite Erklärung zu sprechen; doch ist zu beachten, dass kleine Mengen des ψ-Esters leicht der Beobachtung entgangen sein können.

Die Bildung von ψ-Ester aus Opiansäurechlorid und Methylalkohol erweist sich nunmehr zweifellos als eine secundäre Reaction, wie dies nach den aufgestellten Formeln beider Ester zu erwarten war. Sie tritt nur ein, wenn zu dem (Phosphoroxychlorid enthaltenden) Säurechlorid wenig Methylalkohol hinzugefügt wird. In diesem Falle enthält die Lösung viel Chlorwasserstoff, der dann die Umlagerung des normalen Esters bewirkt. Ebenso erklärt der verseifende Einfluss der methylalkoholischen Salzsäure, warum immer auch freie Opiansäure in erheblichen Mengen zurückgebildet wird.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass alkoholische Cyankaliumlösung die gleiche Wirkung hat wie chlorwasserstoffhaltiger Methylalkohol. Wenn dieses Reagens wirklich die Umlagerung des normalen Esters in ψ-Ester bewirkt, so wäre der Umstand erklärt, dass beide Opiansäureester mit alkoholischem Cyankalium Tetramethoxydiphtalyl liefern.[1] Ich werde auf diesen Punkt gelegentlich der Versuche über die Anlagerung von Blausäure an die beiden Ester zurückzukommen haben.

Das Verhalten beider Opiansäureester gegen chlorwasserstoffhaltigen Methylalkohol erklärt endlich auch, warum die gewöhnliche Esterificirungsmethode (Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung) bei der Opiansäure keine befriedigenden Ergebnisse gibt. Nitroopiansäure[2] und Bromopiansäure[3] werden unter gleichen Umständen leicht esterificirt. Wahrscheinlich sind beide Körper stärkere Säuren, deren Ester schwerer verseift werden. Die entstehenden Ester

---

[1] Monatshefte für Chemie, **13**, 263 (1892).

[2] Prinz, Journal für praktische Chemie, N. F., **24**, 358 (1881).

[3] Tust, Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, **25**, 1996 (1892).

sind vermuthlich ψ-Ester; wenigstens wird nach Prinz Nitroopiansäureäthylester durch kochendes Wasser leicht verseift.

Das wesentlichste Ergebniss der mitgetheilten Untersuchungen besteht in der Erkenntniss, dass alle beobachteten Entstehungsweisen des bei 103° schmelzenden Opiansäuremethyl-ψ-Esters auf die Anlagerung von Methylalkohol an die Aldehydgruppe der Opiansäure zurückgeführt werden können, während bei Ausschluss solcher Nebenreactionen immer der bei 83° schmelzende Ester entsteht. Hiedurch werden die den beiden Estern zugeschriebenen Formeln in wünschenswerther Weise bestätigt.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XIX. SITZUNG VOM 6. OCTOBER 1892.

Herr Vicepräsident Hofrath Dr. J. Stefan führt den Vorsitz und begrüsst die Mitglieder der Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen.

Hierauf gedenkt der Vorsitzende des Verlustes, welchen die Akademie und speciell diese Classe durch das am 30. August l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath und emerit. Professor Dr. Anton Winckler erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der Secretär legt die im Laufe der Ferien erschienenen akademischen Publicationen vor, und zwar:

Den 42. Jahrgang des Almanach der kaiserlichen Akademie für das Jahr 1891; ferner von den

Sitzungsberichten der Classe, Jahrgang 1892, Bd. 101: Abtheilung I, Heft V—VI (Mai—Juni); Abtheilung II. a, Heft IV—V (April—Mai) und Heft VI (Juni); Abtheilung II. b, Heft VI—VII (Juni--Juli); dann das Register zu den Bänden 97 bis 100 der Sitzungsberichte und die

Monatshefte für Chemie, Jahrgang 1892, Bd. 13: Heft VII (Juli) und VIII (August); ferner den eben erschienenen ersten Band (Jahrgang 1880) dieser Publication, von welcher eine Neuauflage der ersten sechs Bände durch anastatisches Verfahren bei der Buchhandlungsfirma Mayer & Müller in Berlin veranstaltet wurde.

Für die Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern sprechen ihren Dank aus die Herren Prof. Dr. Zd. H. Skraup in Graz und Prof. Dr. Friedrich Becke in Prag.

Herr Prof. Dr. Ludwig v. Graff in Graz dankt für die ihm zu einer zoologischen Forschungsreise nach den Tropen behufs Vollendung des II. Bandes seiner Monographie der Turbellarien bewilligte Subvention.

Das k. k. Ackerbau-Ministerium übermittelt ein Exemplar der im Auftrage desselben herausgegebenen Publication: »Montan-geologische Beschreibung des Přibramer Bergbau-Terrains und der Verhältnisse in der Grube nach dem gegenwärtigen Stande des Aufschlusses in diesem Terrain«.

Das w. M. Herr Hofrath C. Claus überreicht die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest«, Bd. X, Heft I.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Ergänzungen zu den Mittheilungen über Projectile«.

Die Herren Oberlehrer J. Elster und H. Geitel vom herzogl. braunschweigischen Gymnasium zu Wolfenbüttel übersenden eine Abhandlung, betitelt: »Elmsfeuerbeobachtungen auf dem Sonnblick«.

Der Secretär legt folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Über chemische Äquivalenz«, von P. C. Puschl, Stiftscapitular in Seitenstetten.
2. »Das periodische Gesetz«, von Dr. G. C. Schmidt in Eberswalde (Preussen).

Ferner legt der Secretär ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität von Dr. Fritz Obermayer in Wien vor.

welches die Aufschrift führt: »Chemische Studien über Eiweiss«.

Herr Prof. Dr. L. Weinek, Director der k. k. Sternwarte in Prag, übermittelt als Fortsetzung seiner photographischen Mondarbeiten eine Copie der 20fach vergrösserten Zeichnung der Mondwallebene »Vendelinus«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor an der k. k. Lehrerbildungsanstalt in Linz, übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (5. Fortsetzung).

Der Secretär berichtet, dass die diesjährige wissenschaftliche Expedition S. M. Schiffes »Pola« am 16. August den Centralhafen von Pola verlassen hat und bringt die bis jetzt vom Commando des Expeditions-Schiffes im Wege der hohen Marine-Section an die kaiserl. Akademie gelangten telegraphischen Mittheilungen zur Kenntniss.

Zugleich theilt der Secretär ein Schreiben des Leiters der wissenschaftlichen Arbeiten der Expedition, Herrn Hofrath Director F. Steindachner, ddo. Port Said, 6. September mit, welches mit einem vorläufigen Bericht von dem Mitgliede des wissenschaftlichen Stabes, Herrn Prof. J. Luksch, ddo. Alexandrien, 30. August eingelangt ist.

Weiter theilt der Secretär die ihm neuerlich zugekommenen Berichte des Herrn Dr. C. Diener über die geologische Expedition in den Himalaya, sowie den Inhalt eines an das w. M. Herrn Oberbergrath E. v. Mojsisovics gelangten hierauf bezüglichen Schreibens des Dr. Diener im Auszuge mit.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

K. k. Ackerbau-Ministerium, Montan-geologische Beschreibung des Přibramer Bergbau-Terrains und der Verhältnisse in der Grube nach dem gegenwärtigen Stande

des Aufschlusses in diesem Terrain. Herausgegeben im Auftrage dieses Ministeriums von der k. k. Bergdirection in Příbram. Redigirt vom k. k. Oberbergrathe Wilhelm Göbl. (Mit 1 Karte und 9 Tafeln.) Wien, 1892; 4°.

Technische Hochschule in Karlsruhe, Festschrift zum Jubiläum der vierzigjährigen Regierung Seiner königlichen Hoheit des Grossherzogs Friedrich von Baden. Karlsruhe, 1892; 4°.

Über ein neues Doppelsalz und seine Existenzbedingungen in Berührung mit Wasser

von

W. Meyerhoffer.

(Mit 3 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Auf der Naturforscherversammlung in Bremen (1890) legte ich neben anderen Cupridoppelsalzen auch ein in granatrothen Nadeln krystallisirendes Präparat vor, als dessen Zusammensetzung ich $CuCl_2$, $LiCl$ angab.[1]

Vor einiger Zeit hat Herr Chassevant[2] eine gleich gefärbte Doppelverbindung dargestellt, deren Analyse die Formel $CuCl_2$, $LiCl$, $3H_2O$ ergab, welche hernach zu $2CuCl_2$, $2LiCl$, $5H_2O$ berichtigt wurde. Dies gab Veranlassung zu einer eingehenden Untersuchung dieses Doppelsalzes.

A) Allgemeiner Theil.

Das Studium der Molekülverbindungen hat in neuerer Zeit eine selbständige und eigenartige Systematik erlangt. Ich werde die Merkmale derselben weiter unten zusammenfassen, will aber gleich hier das erste hervorheben: Während man auf anderen Gebieten der Chemie den zu untersuchenden Körper erst herstellen muss, kann bei den Molekülverbindungen ein grosser Theil der Untersuchung durchgeführt werden, ohne dass man die Zusammensetzung der Verbindung zu kennen braucht. Es ist dies die Kenntniss der Löslichkeitsverhältnisse,

---

[1] Verhandlungen, 1890, S. 105.

[2] Comptes Rendus, CXIII, 646, 1891.

welche bei anderen chemischen Körpern von nur beiläufiger Wichtigkeit, bei Molekülverbindungen ein integrirender Bestandtheil der Untersuchung geworden ist.

1. Über die Löslichkeit einer Molekülverbindung bei einer bestimmten Temperatur.

Der Frage nach der Löslichkeit einer Molekülverbindung, etwa eines Doppelsalzes, muss die vorausgehen, ob das Doppelsalz vom Wasser zersetzt wird oder nicht. Nur im letzteren Falle kann eine an reinem Doppelsalz gesättigte Lösung entstehen. Tritt hingegen durch Wasserzusatz Zersetzung ein, so wird die Lösung nunmehr gesättigt sein an Doppelsalz+Componente. Schliesslich ist noch eine dritte gesättigte Lösung denkbar, nämlich die mit Doppelsalz+der anderen Componente in Berührung befindliche.

Bezeichnen wir die beiden Componenten mit A und B, das Doppelsalz mit $\overline{AB}$.

Man bringt nun die beiden Einzelsalze in Lösung, und zwar in jenem Verhältniss, in welchem sie zum Doppelsalz zusammentreten.

Um alle Möglichkeiten zu berücksichtigen, werden wir auch annehmen, dass hierüber keinerlei Anhaltspunkte vorliegen und diesen Fall hernach abgesondert erörtern.

Unsere Untersuchungsmethode besteht in eine Einengung bei constanter Temperatur (etwa auf dem Wasserbade) und Beobachtung der successiven Krystallisationen.

I. Scheidet sich bei der Einengung sofort das Doppelsalz aus, so folgt daraus, dass dasselbe vom Wasser nicht zersetzt wird. Dann existirt bloss eine Krystallisationsphase:

Ausscheidung des Doppelsalzes bis zur vollständigen Vertreibung des Wassers.

II. 1°. Scheidet sich zuerst eine Componente A ab, so folgt daraus, dass $\overline{AB}$ durch Wasserzusatz A abspaltet, wodurch natürlich die mit $\overline{AB}+A$ in Berührung befindliche Lösung reicher ist an B, als der Formel $\overline{AB}$ entspricht. Es sei das Verhältniss der Einzelsalze in der — immer bei derselben Temperatur — gesättigten Lösung $A : mB$, wobei $m > 1$. Die erste

Krystallisation besteht also in der Abscheidung von A, bis die Lösung die Salze im Verhältniss $A : mB$ enthält.

2°. Beim weiteren Einengen scheidet sich $\overline{AB}$ aus, und erst jetzt wird die Lösung zu einer gesättigten, deren Kennzeichen darin besteht, dass Einengung (oder Verdünnung) keine Änderung der Concentration hervorruft. (Dies galt bei Phase 1° noch nicht, die Lösung war also nicht gesättigt, obwohl sie mit einem festen Körper in Berührung stand und durch Schütteln oder Rühren ihre Zusammensetzung nicht geändert hätte.) Beim Einengen müssen hier also die Salze im Verhältniss $1 : m$ austreten. Daraus folgt aber, dass das am Boden liegende Salz A allmählich verschwindet, indem es sich mit dem Überschuss von B — welcher $\{m-1\}$ beträgt — zu $\overline{AB}$ vereinigt. In der zweiten Krystallisationsphase scheidet sich also Doppelsalz aus, die früher auskrystallisirte Componente A verschwindet, bis endlich mit dem Weggang der letzten Wassertheilchen reines, trockenes Doppelsalz (eventuell mit seinem Krystallwasser) zurückbleibt. Hätte man aber am Schluss der ersten Phase das Salz A theilweise entfernt, so wird der Ausgang dieser Krystallisation ein anderer. Dann verschwindet nämlich unter Doppelsalzbildung der Rest des Salzes A und schliesslich bleibt reines Doppelsalz am Boden der gesättigten Lösung, in der noch immer die Salze im Verhältniss $A : mB$ stehen.

3°. Beim weiteren Einengen wird nicht, wie man zunächst annehmen könnte, die Componente B zur Ausscheidung gelangen. Denn dann würde die Lösung wieder eine gesättigte sein, und zwar in Bezug auf $\overline{AB}+B$. Dieselbe hat aber von vorneherein eine durch die Versuchstemperatur gegebene Concentration, die wir durch $A : MB$ ausdrücken können, wobei für gewöhnlich $M > m$. Um zu diesem Verhältniss zu gelangen, muss der relative Gehalt an B in der Lösung wachsen, was durch Austritt von Doppelsalz erreicht wird. In der dritten Phase wird also reines Doppelsalz ausgeschieden werden, und zwar so lange bis in der gesättigten Lösung das Verhältniss $A : mB$ sich bis nach $A : MB$ verschoben hat.[1]

[1] Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass auch ein Fall bekannt ist, bei welchem innerhalb eines gewissen Temperaturintervalles



4°. Nunmehr scheidet sich die Componente B ab, die Lösung ist wieder eine gesättigte und erstarrt beim fortgesetzten Einengen zu einem trockenen Gemenge von $\overline{AB} + B$.

Wir haben nun noch den Fall zu erörtern, dass die Zusammensetzung des Doppelsalzes unbekannt ist. Wir bringen jetzt beliebige Mengen von A und B in Lösung. Wird nun das Doppelsalz bei der Temperatur vom Wasser nicht zersetzt, so wird sich je nach Grösse des Überschusses des einen Bestandtheils entweder erst die Componente, hierauf Doppelsalz + Componente, oder erst Doppelsalz, hierauf Doppelsalz + Componente bis zum völligen Eintrocknen ausscheiden. Wird aber das Doppelsalz von Wasser zersetzt, so gilt wieder das unmittelbar vorangehende für den Fall, dass wir einen Überschuss der leichter löslichen Componente, also derjenigen, welche bei der Zersetzung nicht ausgeschieden wird, genommen haben. Hätten wir einen Überschuss der anderen Componente gewählt, so wären wir ganz auf die sub II betrachteten Krystallisationen gestossen.

2. Über die Reindarstellung eines Doppelsalzes auf nassem Wege.

Wird ein Doppelsalz von Wasser nicht zersetzt, so ist seine Darstellungsweise durch einfache Krystallisation sofort bewerkstelligt. Tritt hingegen durch Wasserzusatz eine Zersetzung ein, so könnten wir die sub II angeführten Betrachtungen hiefür verwerthen, indem, wie wir ausführten, während der dritten Phase

---

$M < m$, nämlich in dem von Schreinemakers untersuchten Doppelsalz PbJ_2, 2 KJ, $2 \cdot 5 H_2O$, vom kryohydratischen Punkte bis 69°. Dann wird in der dritten Phase das Doppelsalz beim Einengen nicht auskrystallisiren, sondern in Lösung gehen, bis der Werth von M erreicht ist. In diesem Falle existirt auch ein singulärer Punkt bei 69°, wo nämlich $M = m$. Bei dieser Temperatur eingeengt, ändert sich die Menge des am Boden befindlichen Doppelsalzes eine Zeit lang überhaupt nicht.

Diese Thatsache zeigt, dass man von Löslichkeiten eigentlich nur da sprechen sollte, wo wirkliche gesättigte Lösungen vorliegen. Sonst beweist der vorliegende Fall, dass bei ein und derselben Temperatur (69°) eine ganze Reihe verschiedener Löslichkeiten auftreten können. (Siehe Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 641.)

nur reines Doppelsalz auskrystallisirt. Es ist aber nicht einmal nöthig, diesen Weg der successiven Krystallisationen einzuschlagen. Es genügt vielmehr die Kenntniss zweier Löslichkeiten, um reines Doppelsalz auf nassem Wege darzustellen. Es sind dies die Löslichkeiten der Systeme $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$, also des Doppelsalzes + je einer Componente. Nennen wir wieder das Verhältniss der Einzelsalze in der ersten gesättigten Lösung m, in der zweiten M, so handelt es sich mehr darum, irgend einen Punkt der dritten Phase, also eine Lösung zu realisiren, in der $A:B$ im Verhältniss $1:m'$ steht, wobei $m < m' < M$. Es können also für m' viele Werthe gewählt werden, aber zu jedem gehört eine ganz bestimmte Menge von Wasserzusatz. Um diesen zu berechnen, sei bemerkt, dass während der dritten Phase sich nicht bloss das Verhältniss von $A:B$ verschiebt (nämlich von m bis M), sondern auch das Verhältniss von A (und dadurch auch von B) zum Wasser. Nennen wir C und C' die Mengen Wasser, welche zur Lösung von (1 Mol. $A+m$ Mol. B) respective 1 Mol. $A+M$ Mol. B) erforderlich sind, und welche Werthe durch die oben angegebenen zwei Löslichkeitsbestimmungen erhalten werden, so liegt die jetzt zu wählende Menge Wassers W in demselben Verhältniss zwischen C und C', als m' zwischen m und M. Wir haben bisher keine Anhaltspunkte darüber, ob sich W und m' proportional ändern oder nicht; da aber ein beträchtlicher Spielraum übrig ist, so kommt es auch darauf nicht sonderlich an. Gehört also eine bestimmte Menge Wasser dazu, um $(A+m'B)$ in Lösung zu bringen, so ist jedoch die Menge des Doppelsalzes, welche am Boden dieser Lösung liegt, eine beliebige. Insgesammt haben wir, um x Moleküle reines Doppelsalz $\overline{AB}$ am Boden der Lösung zu erhalten, zusammenzubringen:

$$(x+1) \text{ Mol.} : A$$
$$(x+m') \text{ Mol.} : B$$
$$W \text{ Mol. Wasser.}$$

Enthält das Doppelsalz Krystallwasser, so muss die für x Moleküle desselben nothwendige Wassermasse extra zu W hinzugefügt werden. Dies System wird, einige Zeit lang bei

derselben Temperatur umgerührt, reines, von den Componenten freies Doppelsalz am Boden liegen haben.

Auf folgenden Umstand muss noch geachtet werden. Die mit dem reinen Doppelsalze in Berührung befindliche Lösung hat bei Zersetzung des Salzes durch Wasser niemals die Zusammensetzung $A:B$. Die Reindarstellung des Doppelsalzes (durch Abfiltriren, Pressen zwischen Fliesspapier, Trocknen auf Thonplatten etc.) — mit reinem Wasser darf wegen der Zersetzung natürlich nicht nachgewaschen werden — wird um so leichter sein, je näher die Zusammensetzung der Mutterlauge der des reinen Doppelsalzes ist. Zu diesem Zwecke wird man also m' möglichst nahe an m wählen. Im Grenzfalle $m' = m$ gelangen wir an den Schlusspunkt der zweiten Phase, wo ebenfalls reines Doppelsalz am Boden liegt; nun wird man aber m' lieber etwas grösser als m wählen, um den Fehlern bei den Löslichkeitsbestimmungen etc. einigen Spielraum zu lassen, indem bei der Wahl von $m' = m$ leicht Doppelsalz vermischt mit etwas A auftreten könnte. Die abfiltrirte Lösung kann wieder zur Darstellung von Doppelsalz benützt werden, indem man abermals x Moleküle A und x Moleküle B respective mit der nöthigen Krystallwassermenge einträgt.

Um alle möglichen Fälle zu erwähnen, wollen wir auch wieder noch die Eventualität berücksichtigen, dass die Zusammensetzung des Doppelsalzes gänzlich unbekannt ist. Wir stellen dann zunächst wieder zwei Löslichkeitsbestimmungen an, indem wir einmal A mit einem sehr grossen Überschuss von B, das zweitemal B mit einem sehr grossen Überschuss von A mit einer relativ geringen Menge von Wasser in Berührung bringen, umrühren und die Zusammensetzung der beiden gesättigten Lösungen bestimmen. Gesetzt, wir hätten in der ersten Lösung das Verhältniss $A:6B$, in der zweiten $A:2B$ gefunden, so ist es fraglich, ob das Salz vom Wasser zersetzt wird oder nicht. Denn seine Zusammensetzung könnte sein $\overline{A}B$, mit A als schwer löslicheren Bestandtheil, oder etwa $\overline{A\,4B}$. Im ersteren Falle enthielten beide Lösungen mehr B als der Formel entspricht, es ist also Zersetzung eingetreten. Im zweiten Falle enthielte die mit Doppelsalz $+\ B$ in Berührung befindlich gesättigte Lösung mehr B, hingegen die an Doppelsalz $+\ A$ gesättigte mehr A

als der Formel entspricht, was ein sicheres Merkmal dafür ist, dass keine Zersetzung eintritt.

Die beiden Löslichkeitsbestimmungen lassen also bei Unkenntniss der Doppelsalzformel beide Möglichkeiten offen. Man kann sich hier einmal durch Probekrystallisationen von $A+3B$, $A+4B$, etc. helfen, indem die successiven Phasen hierüber Aufschluss geben, oder man kann, ganz wie früher, wieder einen arithmetischen Mittelwerth der beiden Coëfficienten von B (hier etwa 4) wählen, und zum System $A+4B$, die wie oben zu berechnende Wassermenge W hinzufügen. Nun kennt man aber die Zusammensetzung des Doppelsalzes nicht, weiss also nicht, ob man in die Lösung x Moleküle $(A+B)$ oder auf xA etwa $4xB$ einzutragen hat. Um diese Unsicherheit ihrer Folgen zu berauben, wird man x im Verhältniss zu W klein wählen. Dann kann man getrost x Moleküle $(A+B)$ eintragen, weil, wenn selbst die Zusammensetzung des Doppelsalzes z. B. $A\,4B$ wäre, die Entnahme der $3x$ Moleküle B aus der grossen Menge der Lösung nur eine unbedeutende Verschiebung von m' (in unserem Falle 4) nach sich ziehen würde.

Die bisherigen Betrachtungen haben uns den Weg gezeigt, auf Grund zweier Löslichkeitsbestimmungen bei einer Temperatur reine Doppelsalze herzustellen. Betrachten wir nun noch die Resultate, welche sich aus der Kenntniss der Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen ergeben.

3. Löslichkeiten von Doppelsalzen bei verschiedenen Temperaturen.

Alle Zustandsänderungen, die ein Körper erfährt, spiegeln sich in seiner gesättigten Lösung wieder. Dies gilt ganz speciell von den Molekülverbindungen, bei denen die Beziehungen zwischen Variation der Löslichkeit und Zuständen der am Boden liegenden Körper in ein förmliches System gebracht worden sind. Wir beschränken uns hier auf Doppelsalze.

Die Reactionen, welche ein Doppelsalz erleidet, und welche mit Hilfe von Löslichkeitsbestimmungen in quantitativer Weise untersucht und graphisch zum Ausdruck gebracht werden können, sind folgende:

1⁰ Aufnahme oder Abspaltung von Krystallwasser, und

2⁰ Bildung aus seinen Componenten oder Spaltung in dieselben.

Bisweilen treten 1⁰ und 2⁰ gleichzeitig auf, ferner kann bei 2⁰ noch die Componente eines Doppelsalzes selbst ein Doppelsalz sein.

Bezüglich 1⁰ ist nun zu beachten, dass jedes Hydrat, also auch jedes Doppelsalzhydrat eine eigene Löslichkeitscurve besitzt. Jedes Hydrat geht bei einer ganz bestimmten Temperatur (Umwandlungstemperatur) in das nächst niedere Hydrat über und bei derselben Temperatur weisen auch die Löslichkeitscurven beider Hydrate einen Schnittpunkt auf, der nicht bloss in der plötzlichen Änderung des Verlaufes der Löslichkeitscurve, sondern noch besser in dem Umstand zu Tage tritt, dass man regelmässig die eine, bisweilen aber auch die andere Curve über den Schnittpunkt hinaus verfolgen kann (labile gesättigte Lösungen, auch übersättigte Lösungen genannt).[1]

[1] Man verdankt den fundamentalen Satz, dass jedem Hydrat eine eigene Löslichkeitscurve zukommt, Henry Loewel (Ann. de chimie et de physique [3] Band 29, 33, 43, 49), welcher die hier obwaltenden Verhältnisse an den Hydraten des Natriumsulfats und des Natriumcarbonats auf das Lichtvollste klargelegt hat. Trotzdem wird bis auf den heutigen Tag von der »Eigenthümlichkeit des Natriumsulfats« gesprochen, man sehe z. B. Kraut Gmelin, 6. Aufl., Natrium, S. 187: »Das Natriumsulfat zeigt also zwischen 18°—26° drei verschiedene Löslichkeiten.« Die Ursache dieser, mit seltener Zähigkeit fortbestehenden, Unklarheit ist lediglich im chemischen Sprachgebrauch zu suchen, nach welchem die Hydrate immer noch durch den blossen Namen des anhydrischen Salzes ausgedrückt, die Zahl der mitkrystallisirenden Wassermoleküle aber nur so nebenher, etwa wie die Krystallform, erwähnt werden. Ihre Erklärung findet diese Eigenthümlichkeit in dem Umstande, dass die ältere anorganische Chemie auf wesentlich analytischer Grundlage aufgebaut war und in ihrer Nomenclatur sich vorwiegend von analytischen Gesichtspunkten beherrschen liess. Dem ausschliesslich mit wässerigen Lösungen operirenden Analytiker kommt es aber auf den Wassergehalt der Körper nicht sonderlich an. Hiezu kommt noch der Umstand, dass bei gewöhnlicher Temperatur meist nur ein Hydrat existenzfähig ist, eine Verwechslung also nur zwischen dem und dem anhydrischen Salze möglich war. Dies ist jetzt anders geworden und es empfiehlt sich dringend, eine exacte Nomenclatur einzuführen. Die Anzahl der Krystallwassermoleküle muss in dem Namen der Verbindung mit aufgenommen werden. Von jedem anderen als dem rein analytischen Standpunkte sind Na_2SO_4 und H_2O in der Verbindung Na_2SO_4, $10H_2O$ vollständig gleichwerthig, und

Wie die Bildung von neuen Hydraten, so findet auch Zerfall oder Bildung von Doppelsalzen stets bei einer ganz bestimmten Temperatur statt, so dass auf der einen Seite derselben nur die Componenten, auf der anderen nur das Doppelsalz existenzfähig ist.[1]

In allen bisher untersuchten Fällen ist aber ein solcher Vorgang mit einer gleichzeitigen Wasseraufnahme oder Abgabe verbunden, so dass das eine System nicht in fester Form, sondern mit der entsprechenden Wassermenge, also als gesättigte Lösung erscheint. Nimmt man von vornherein noch mehr Wasser als zur Krystallwasserbildung erforderlich, so findet dadurch etwa keine Verschiebung der Umwandlungstemperatur statt, nur wird das entstehende krystallwasserhaltige System ebenfalls mit einer gesättigten Lösung in Berührung sein. Diese beiden Lösungen sind nun von gleicher Zusammensetzung, und um die Umwandlungstemperatur zu finden, genügt es, sowie oben bei den Hydraten, die Löslichkeitscurven beider Systeme zu bestimmen, ihr Schnittpunkt ist die gesuchte Umwandlungstemperatur.

Entsteht nun ein Doppelsalz am Boden einer gesättigten Lösung, — welcher Fall bei von Wasserabgabe begleiteter Bildung derselben aus den Componenten mit Nothwendigkeit eintritt, — so kann unmittelbar nach der Umwandlung niemals reines Doppelsalz allein, sondern nur in Begleitung der schwerlöslichen Componente am Boden liegen. Unter letzterer verstehen wir diejenige, welche vor der Umwandlung, — wo also noch beide Componenten getrennt am Boden liegen — in einem relativ zur Doppelsalzformel geringeren Masse gelöst wird als die andere. Denn vor der Umwandlung enthält die Lösung z. B. mehr B als A, falls A und B die Componenten sind, weil die Löslichkeiten zweier Körper bei gemeinschaftlicher Lösung im Allgemeinen verschieden sind. Die neu entstehende, an dem

---

wenn wir Natriumsulfat sagen und Glaubersalz meinen, begehen wir genau denselben Fehler, wie wenn wir anstatt Calcit, Kalk sagen, indem wir bei beiden den flüchtigen, dissociationsfähigen Bestandtheil vernachlässigen.

[1] **Man verdankt diesen Satz J. H. van't Hoff, welcher auch zuerst auf die Analogie der von Loewel untersuchten Deshydratationen mit anderen bei bestimmter Temperatur vor sich gehenden reversiblen Vorgängen (Schmelzprocesse, allotrope Umwandlungen etc.) hingewiesen hat.**



Doppelsalz gesättigte Lösung muss bei der Umwandlungstemperatur die gleiche Zusammensetzung zeigen, es kann also durch die Umwandlung niemals blosses Doppelsalz entstehen, weil sonst die Lösung ebensoviel A als B enthielte. Da nun mehr B vorhanden ist, so besagt das, dass das Doppelsalz bei dieser Temperatur vom Wasser zersetzt wird und A abscheidet. Die bei der Umwandlung entstehende Lösung ist somit gesättigt an $\overline{AB}+A$. Es kann aber bei derselben noch eine zweite Lösung von gleicher Zusammensetzung entstehen, falls nämlich früher die Componente B im grossen Überschuss anwesend war. Dann wird A bei der Umwandlung zur Bildung von $\overline{AB}$ aufgebraucht und die entstehende Lösung ist gesättigt an $\overline{AB}+B$. Bei der Umwandlungstemperatur schneiden sich also drei Löslichkeitscurven.

Verfolgen wir nun die Curve von $\overline{AB}+A$. Entfernen wir uns von der Umwandlungstemperatur, so wird der Überschuss von B über A in der Lösung immer geringer, schliesslich wird $B=A$.

Von diesem Momente erst kann reines Doppelsalz aus der Lösung auskrystallisiren. Denn würde auch hier $\overline{AB}$ vom Wasser unter Abscheidung von A zersetzt werden, so hätten wir wieder das System $\overline{AB}+A$ mit mehr B als A in der Lösung, was unserer Voraussetzung widerspricht. Das Intervall zwischen der Umwandlungstemperatur und derjenigen, bei welcher das Doppelsalz durch Wasser nicht mehr zersetzt wird, ist »Umwandlungsintervall« genannt worden, und zwar bildet erstere Temperatur das »untere«, letztere das »obere« Ende des Umwandlungsintervalles. Je nachdem die beiden Componenten bei niederer oder bei höherer Temperatur als das Doppelsalz existenzfähig sind, wird das obere Ende des Umwandlungsintervalles mit steigender oder fallender Temperatur erreicht werden (positives oder negatives Umwandlungsintervall).

Man sieht leicht ein, dass diese verschiedenen Temperaturstrecken durch die Zahl von gesättigten Lösungen gekennzeichnet werden, welche beide Componenten zu bilden im Stande sind.

1°. Jenseits vom Umwandlungsintervall ist nur e i n e gesättigte Lösung $A+B$ vorhanden.

2⁰. Innerhalb des Umwandlungsintervalles existiren zwei gesättigte Lösungen $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$.

3⁰. Oberhalb des Umwandlungsintervalls endlich sind drei Lösungen möglich, nämlich: $\overline{AB}$, $\overline{AB}+A$ und $\overline{AB}+B$. Es sind nur zwei Doppelsalze mit allen diesen Temperaturintervallen bekannt.

Astrakanit $MgSO_4, Na_2SO_4 4H_2O$ [1], Umwandlungstemperatur 21°. Die gesättigte Lösung: $MgSO_4, 7H_2O + Na_2SO_4$ $10H_2O$ von niederer Temperatur bis 21°.

Die beiden Lösungen $D + MgSO_4$, $7H_2O$ und $D + Na_2SO_4$ $10H_2O$ von 21°—25·5°.

Ausser diesen beiden noch reine Doppelsalzlösung von 25·5° ab.

Cuprikaliumchlorid $CuCl_2$, HCl,[2] Umwandlungstemperatur 56°. Hier sind die beiden Componenten $CuCl_2$, $2H_2O$, 2KCl und $CuCl_2$, $2H_2O$. Erstere, ebenfalls ein Doppelsalz, ist die schwer löslichere. Bekannt sind: Gesättigte Lösung von $CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl + CuCl_2$, $2H_2O$ von 0°—56°.

Zwei gesättigte Lösungen: $D + CuCl_2$, $2H_2O$, 2KCl und $D + CuCl_2$, $2H_2O$ von 56°—72°.

Drei gesättigte Lösungen von 72° ab.

Bei anderen Doppelsalzen sind alle drei Temperaturintervalle nicht bekannt. Häufig tritt der Fall ein, dass die Lösung $(A+B)$ nicht realisirt werden kann, weil der kryohydratische Punkt das untere Ende des Umwandlungsintervalls ist. ($CuCl_2$, $2H_2O$, 2KCl u. A. m.)

Nach den niederen Temperaturen hinunter können die Löslichkeiten bis zu den kryohydratischen Punkten verfolgt werden. Bei steigender Temperatur hingegen sind mannigfaltige Zustandsänderungen denkbar. Es kann Deshydratation des Doppelsalzes eintreten (Astrakanit), oder es kann das Doppelsalz in ein neues Umwandlungsintervall gelangen, indem es nunmehr die zweite Componente abspaltet, was beim Doppelsalz Pb_2 2 KJ, $2·5H_2O$ stattfindet, welches in Berührung mit

---

[1] Van't Hoff und van Devember, Zeitschrift für physikalische Chemie, I., 187, H. W. Bakhuis Roozeboom, daselbst II. 513.

[2] W. Meyerhoffer, Zeitschrift für physikalische Chemie III, 336; V, 92; vergl. auch Vriens daselbst VII, 194.

Wasser unterhalb 144° PbJ_2, oberhalb 203° aber KJ abspaltet.[1] Bisweilen erleidet die eine Componente für sich eine Umwandlung ($CuCl_2$, 2 H_2O, 2 KCl bei Cuprikaliumchlorid gegen 92°) oder eine Deshydradation (Na_2SO_4, 10 H_2O beim Astrakanit). Es sind ferner noch die Fälle denkbar, dass einer der am Boden liegenden Körper schmilzt (unendliche Löslichkeit oder vollkommene Mischbarkeit), oder dass eine Schichtenbildung (Entmischung) eintritt, wobei zwei gesättigte Lösungen entstehen. Alle diese Zustandsänderungen gehen bei bestimmten Temperaturen vor sich und werden durch die Löslichkeitsänderungen und Curvenschnitte zum Ausdruck gebracht. Die graphische Darstellung der Löslichkeiten gewährt uns ein anschauliches und zusammenhängendes Bild aller dieser Vorgänge.

Bei noch höheren Temperaturen erscheint, abgesehen vom Eintritt der kritischen Zustände des Lösungsmittels, ein neuer Umstand, der die Löslichkeitsbestimmungen ersetzbar macht. Es ist dies der starke Dampfdruck sowohl der krystallwasserhältigen Salze als auch der gesättigten Lösungen. Derselbe ist bei gewöhnlichen Temperaturen wohl auch messbar, aber die Differenzen sind gering und die Löslichkeitsbestimmungen leichter ausführbar. Die Dampfdrucke verhalten sich nun ganz wie die Löslichkeiten. Beide sind als Eigenschaften der gesättigten Lösungen zu betrachten, welche mit der Temperatur variiren. Neben ihnen sind noch eine ganze Anzahl ähnlicher Curven denkbar, welche dieselben Dienste leisten, als Curven der elektrischen Leitfähigkeit, des specifischen Gewichtes etc. Es ist vorgeschlagen worden, alle diese Curven, welche irgend eine Eigenschaft der gesättigten Lösung als Functionen der Temperatur darstellen, als Lösungscurven zu bezeichnen.

Jeder gesättigten Lösung kommt eine eigene Dampfdruckcurve vor, in jedem Umwandlungspunkte findet ein Schnittpunkt von solchen Curven statt. Das System der Dampfdruckcurven gewährt uns daher ebenso ein übersichtliches Bild aller Vorgänge der am Boden liegenden festen Körper, wie die Löslichkeitscurven, wozu noch kommt, dass erstere auch bei festen,

---

[1] Schreinemaker's Zeitschrift für physikalische Chemie, IX, 57.

krystallwasserhaltigen Verbindungen herstellbar sind, die sich dann ebenfalls dem Gesammtbilde einfügen. Ganz besondere Dienste aber bieten die Dampfdrucke in dem Falle, dass die Körper gasförmige Bestandtheile enthalten, wie bei den Gashydraten $SO_2 7H_2O$; $BrH, 2H_2O$; $Cl_2, 8H_2O$ etc. Diese Gebiete sind durch die schönen Arbeiten von H. W. Bakhuis Roozeboom[1] nach allen Richtungen hin durchforscht worden. In weiterer Linie gehören auch hieher die älteren Arbeiten von St. Claire Deville und Debray über die Dissociation des Calcits, die von Isambert und Horstmann über die ammoniakalischen Metallchloride, dann die Untersuchungen von Pareau Wiedemann, Lescoeur, Andreae und etc. über die Dissociation krystallwasserhaltiger Salze und viele mehr.

Die eingangs erwähnte, moderne Untersuchungsmethode der Molekülverbindungen tritt nach den obigen Ausführungen schon schärfer hervor. Wir sahen, dass die Lösungscurven (speciell die Löslichkeits- und Dampfdruckcurven) alle Reactionen, deren eine Molekülverbindung fähig ist, registriren, ihre graphische Darstellung lehrt uns den Einfluss kennen, welche Temperatur, Druck und Concentration auf die Existenz einer Verbindung ausüben. Durch passende Variation dieser drei Factoren erhalten wir alle Körper, welche aus mehreren gegebenen entstehen können. Die Existenz eines jeden ist genau begrenzt durch gewisse Temperaturen und Drucke, sowie durch bestimmte Mengen anderer Körper. Abgesehen von einigen durch Elektricität und Licht hervorgerufenen Reactionen sind ja auch sonst diese drei Factoren Bedingungen für jeden chemischen Umsatz. Während aber anderweitig das Wesen und die Mannigfaltigkeit der Reactionen die Hauptaufmerksamkeit auf sich ziehen, handelt es sich hier darum, den Einfluss dieser Factoren an der Hand möglichst einfacher Reactionen quantitativ zu verfolgen.

[1] Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, III, IV, VI, Zeitschrift für physikalische Chemie, II, 513.

Im Übrigen sind die bisher so untersuchten Reactionen bereits recht mannigfach. In gleicher Weise wurden mehr oder minder ausführlich studirt:

1. Umwandlungen allotroper (enantiotroper) Körper.
2. Hydrate (Salzhydrate und Gashydrate).
3. Verbindungen mit einem flüchtigen Bestandtheil (Ammoniakmetallchloride, Calcit etc.).
4. Doppelsalze.
5. Rein chemische Umsätze zwischen Salzen mit verschiedenen Säuren und Basen (van't Hoff).
6. Isomorphe Mischungsreihen (Roozeboom).
7. Hieher gehören wohl ferner saure und basische Salze u. A. m.

Schliesslich erhalten alle diese Reactionen ein besonderes Interesse dadurch, dass auf sie, als reversible Vorgänge, die Principien der Thermodynamik direct anwendbar sind. Hierüber sind neben der grundlegenden Untersuchung von Willard Gibbs noch die Arbeiten von van't Hoff, van der Waals, Bakhuis Roozeboom, Le Chatelier u. A. zu vergleichen.

B) Experimenteller Theil.

1. Ausführung und Resultate der Löslichkeitsbestimmungen.

Beim Zusammenbringen und Einengen von 1 Molekül $CuCl_2$ und 1 Molekül $LiCl$ mit Wasser krystallisirt jedesmal $CuCl_2, 2H_2O$ in sehr beträchtlichen Mengen heraus. Also befindet sich das zu untersuchende Doppelsalz in seinem Umwandlungsintervall. Nach obigen Entwicklungen musste untersucht werden: *a)* Löslichkeit von D(Doppelsalz) + $CuCl_2, 2H_2O$ und *b*) D + $LiCl$.

Die Löslichkeitsbestimmungen wurden wie jene durchgeführt, welche ich in einer früheren Abhandlung beschrieben habe.[1]

Die gesättigten Lösungen wurden einfach durch Zusammenbringen der beiden Einzelsalze bei grossem Überschuss je eines derselben mit wenig Wasser hergestellt und befanden sich in einem starkwandigem Probirrohr, welches mittelst eines Korkes in einem weiteren äusseren Rohre steckte. Die Salze

[1] Zeitschrift für physikalische Chemie, V, 97.

wurden mittelst einer Raabe'schen Turbine umgerührt, welche einen, unten schraubenförmigen, in das Probirrohr tauchenden Glasstab in rasche Umdrehung versetzte. Nur zur Erzielung constanter Temperaturen gebrauchte ich diesmal ein anderes Verfahren, indem solche durch Siedenlassen bestimmter Flüssigkeiten hergestellt wurden. Zu diesem Zwecke enthielt das äussere Rohr ein seitliches Ansatzrohr, welches, rechtwinklich umgebogen, mit einem Kühler verbunden werden konnte. In dem äusseren Rohre wurden nun verschiedene Flüssigkeiten theils auf dem Wasserbade, theils auf freier Flamme zum Sieden gebracht und durch sorgfältige Kühlung steter Rückfluss hervorgebracht. Nach ein- bis zweistündigem Rühren wurde der Rührstab herausgenommen, ein Thermometer luftdicht eingesetzt, welches nun eine ganz constante Temperatur anzeigte. Hierauf wurde die Flüssigkeit absetzen gelassen und mittelst der gewogenen Landolt'schen Pipette (loc. cit.) aus der klaren Lösung ein Theil pipettirt. Eine abermalige Wägung gab das Gewicht der entnommenen Lösung, welche, in ein Becherglas gespült, auf 100 cm^3 gebracht und analysirt wurde.

Zu diesem Zwecke wurden zunächst das Gesammtchlor nach Volhard's Methode mit Rhodanlösung titrimetrisch bestimmt, in den Rest trockenes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, durch ein trockenes Analysenfilter filtrirt, vom Filtrat ein pipettirtes Quantum auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft, und das Chlorlithium wieder titrirt. Diese Methode beruht auf der Voraussetzung, dass durch die Ausfällung des Kupfers das Volum der Lösung merklich ungeändert bleibt, was bei so verdünnten Lösungen wohl vollständig zutrifft. Der Vortheil dieses Verfahrens besteht darin, dass quantitative Operationen unnöthig sind, und die beiden Titrationen, wie leicht ersichtlich, die Zusammensetzung der Lösung ergeben.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Doppelsalz + LiCl.

bei Temperatur	100 Mol. H_2O enthalten: Mol. $CuCl_2$	Mol. LiCl
14°6	0·67	30·8
35·5	0·90	37·1

bei Temperatur	Mol. $CuCl_2$	Mol. LiCl
59·8	1·50	42·8
98·6	4·00	50·9

Tabelle 2.

Löslichkeit von Doppelsalz + $CuCl_2$, 2 H_2O.

100 Mol. H_2O enthalten:

bei Temperatur	Mol. $CuCl_2$	Mol. LiCl
18°3	4·04	21·0
34·5	5·41	20·7
73·8	9·96	19·5
98·5	14·22	19·4

2. Discussion der Resultate.

Die beiden Tabellen zeigen zunächst, dass bei allen untersuchten Temperaturen mehr LiCl als $CuCl_2$ in den gesättigten Lösungen enthalten ist.

Im System D + LiCl nimmt die Menge beider fester Bestandtheile in der Lösung mit wachsender Temperatur zu. Aus dem geringen $CuCl_2$-Gehalt ergibt sich, dass nur sehr wenig Doppelsalz neben sehr viel LiCl in Lösung gegangen ist. Die graphische Darstellung Fig. 1 zeigt, dass das Wachsthum von LiCl ein ziemlich unregelmässiges ist, hingegen das von $CuCl_2$ bei höheren Temperaturen rascher ansteigt als letztere. Es wäre also denkbar, dass die beiden Curven sich bei sehr hohen Temperaturen schneiden würden, was wir weiter unten näher betrachten.

Beim System Doppelsalz + $CuCl_2$, 2 H_2O, Fig. 2 enthalten die gesättigten Lösungen schon mehr $CuCl_2$. Die Menge derselben steigt sehr rasch an, während der LiCl-Gehalt langsam aber stetig sinkt. Das Doppelsalz verhält sich ganz wie der Astrakanit in Gegenwart von Na_2SO_4, 10 H_2O — der ebenfalls schwerlöslichen Componente — bei welchem der Na_2SO_4-Gehalt ansteigt, der $MgSO_4$-Gehalt aber sinkt.[1]

[1] H. W. Bakhuis Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, VI, 342; Zeitschrift für physikalische Chemie II, 513.

Aus der graphischen Darstellung, Fig. 2, ergibt sich, dass bei circa 123° die beiden Curven zusammenstossen. Nach unseren früheren Ausführungen ist also erst von da ab reines Doppelsalz neben seiner gesättigten Lösung existenzfähig.

Zur graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse eines Doppelsalzes kann man entweder wie hier zwei getrennte

Löslichkeit von Doppelsalz + LiCl.

Mol. Salz auf 100 Mol. H_2O.

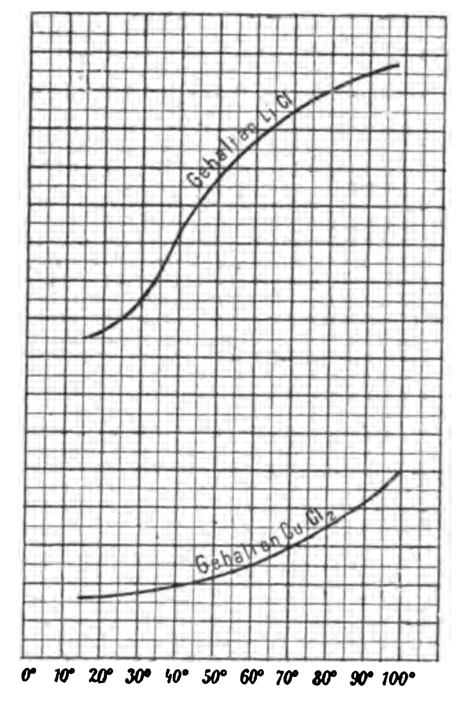


Fig. 1.

Curven benützen, oder auch mit Schreinemakers[1] eine dritte Coordinatenaxe zu Hilfe nehmen, wodurch die Löslichkeit durch räumliche Gebilde verbildlicht wird. In den meisten Fällen aber wird ein Diagramm genügen, in welchem als Abscisse die Temperatur, als Ordinate das Verhältniss der beiden Einzelsalze in der bei dieser Temperatur gesättigten Lösung aufgetragen ist. In diesem Diagramm erscheinen die

[1] Loc. cit.

Löslichkeiten reiner Doppelsalze als gerade Linien in bestimmter Lage, man braucht dieselben also gar nicht mit zu bestimmen. Fig. 3 stellt das System $D + CuCl_2, 2\,H_2O$ vor. Man sieht, dass die Curve I mit der schraffirten horizontalen Curve III, welche die Löslichkeit des Doppelsalzes darstellt, bei circa 123° zusammenstösst, dort ist also die Zusammensetzung der Lösung $1\,CuCl_2 : 1\,LiCl$.

Über den weiteren Verlauf der Löslichkeitscurve des reinen Doppelsalzes lässt sich nicht viel sagen.

Löslichkeit von Doppelsalz $+ CuCl_2, 2H_2O$.

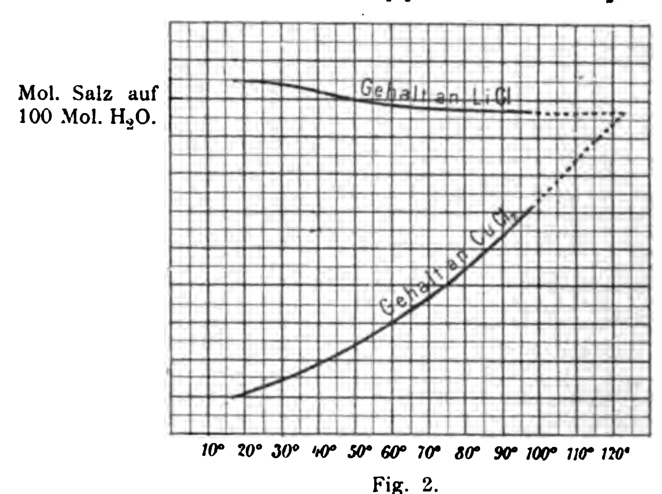


Fig. 2.

Es wäre möglich, dass auch die Curve II, Fig. 3, welche Doppelsalz + LiCl darstellt, bei sehr hohen Temperaturen bis zur Curve III ansteigt. Von diesem Schnittpunkt an würde das Doppelsalz in Berührung mit Wasser nunmehr LiCl ausscheiden, so dass also seine Existenz in Berührung mit reinem Wasser zwischen den beiden Schnittpunkten der Curve III mit I resp. II läge, wie bei dem Salze $PbJ_2, 2\,KJ, 2{\cdot}5\,H_2O$. Doch sind die Extrapolationen zu weitgehend, um Schlüsse zu gestatten. Es sei noch bemerkt, dass, falls das Doppelsalz inzwischen eine Deshydratation erlitten hat, dies in unserem Curvenbilde nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der Schnittpunkt der Curven II und III deckt sich mit dem der Curven in Fig. 1 (siehe oben).

Eine gesättigte Lösung der beiden Einzelsalze wird in unserem Falle nicht existiren können, weil, wie aus den Löslichkeitstabellen hervorgeht, die Verschiedenheiten beider

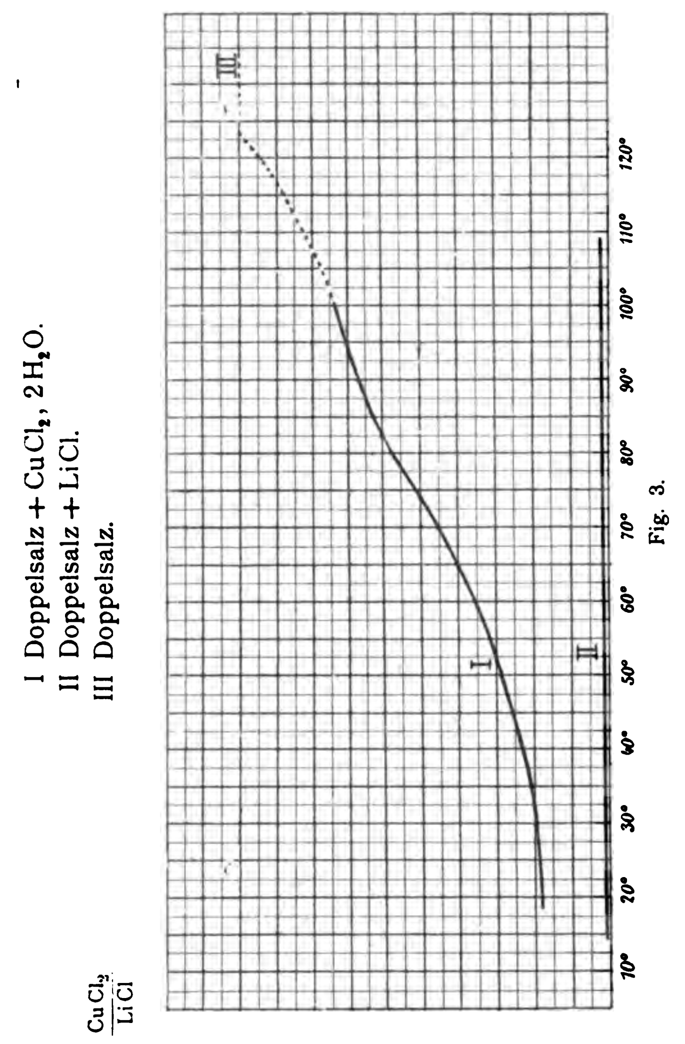


Fig. 3.

Lösungen so gross ist, dass der kryohydratische Punkt eher eintreffen wird.

Wie aus den Tabellen und aus Fig. 3 hervorgeht, wo beide Curven auf derselben Seite der Doppelsalzcurve liegen, wird

reines Doppelsalz durch Berührung mit Wasser unter Ausscheidung von $CuCl_2, 2H_2O$ zersetzt. Zu seiner Reindarstellung müssen also die früheren Betrachtungen verwerthet werden. Ehe ich dies behandle, will ich noch eine bei den Löslichkeitsbestimmungen gemachte Beobachtung mittheilen. Dieselben beziehen sich auf die Geschwindigkeit des Absetzens der einzelnen Salze nach der Umrührung. Cuprichloridbihydrat setzt sich aus Lösungen sofort ab, ihm folgt etwas langsamer das Doppelsalz, so dass die untere feste Schicht gewöhnlich eine grüne, die obere eine grüne und braune Färbung zeigt. Äusserst langsam hingegen setzt sich das Lithiumchlorid ab. Im System D+Li fällt nach dem Umrühren alsbald das Doppelsalz zu Boden, während erst im Verlauf von Stunden eine Lithiumchloridschicht darüber erscheint.

Nun sind zwar die specifischen Gewichte von Cuprichloridbihydrat und Lithiumchlorid verschieden: 2·47 und 2·036. Aber diese Differenz erklärt die grosse Verschiedenheit der Absetzungszeiten nicht. Hiezu kommt noch, dass mit höherer Temperatur die Absetzungsgeschwindigkeit des Lithiumchlorids so rasch ansteigt, dass es sich bei 100° sehr bald und nicht selten vor dem Doppelsalz am Boden ansammelt. Die specifischen Gewichte der gesättigten Lösungen dürften aber bei der starken Löslichkeitszunahme mit der Temperatur (Tab. 1) jedenfalls wachsen, während das der Salze abnimmt, am specifischen Gewicht allein kann also das nicht liegen. Wahrscheinlich kommt hier die Reibung in Betracht, welche bekanntlich mit der Temperatur sich sehr stark vermindert. Trägt man anhydrisches Lithiumchlorid in eine gesättigte Lösung (D+LiCl) ein, so bleibt die butterartige Masse an den Wänden sitzen und leistet dem Glasstab gar keinen Widerstand. Sie bleibt festgeballt und kann nur durch langes, fortgesetztes, energisches Umrühren zertheilt werden. Ja, auch wenn die Lösung am Lithiumchlorid noch nicht gesättigt ist, dauert es ziemlich lange, bis die Klumpen verschwunden sind. Diese Erscheinungen sind also mit der bekannten Thatsache zu vergleichen, dass sich im Allgemeinen die Niederschläge aus warmen Lösungen besser absetzen als aus kalten.

3. Reindarstellung des Doppelsalzes.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, enthält bei Zimmertemperatur (18°) die gesättigte Lösung des Systems $D + CuCl_2, 2H_2O$ auf 100 Moleküle H_2O etwa 4 Moleküle $CuCl_2$ und 21 Moleküle $LiCl$. Eine Lösung von dieser Zusammensetzung wurde hergestellt und ein Überschuss von $LiCl$ zugesetzt. Dann wurden äquimolekulare Mengen von $CuCl_2, 2H_2O$ und $LiCl$ eingetragen, bis die Masse zu einem dünnflüssigen Brei ward. Es wurde unter der Glasglocke — um Wasseranziehung zu vermeiden — absetzen gelassen und am Boden musste reines Doppelsalz sein. Denn in der Lösung ist das Verhältniss $\frac{CuCl_2}{LiCl}$ grösser als beim System $D + CuCl_2, 2H_2O$ und weit kleiner als beim System $D + LiCl$. Wir sind also zu einem Punkt der dritten Phase gekommen, es liegt also reines Doppelsalz am Boden. Der $LiCl$-Überschuss wird zur Wirkung haben, dass noch neues Doppelsalz aus der Lösung austritt, weil, wie aus Tab. 1 hervorgeht, Zusatz von $LiCl$ bis zur Sättigung fast vollständige Verdrängung des Doppelsalzes bewirkt. Dadurch wird also der relative Gehalt an $LiCl$ der Lösung weiter anwachsen. Das Verhältniss $\frac{CuCl_2}{LiCl}$ ist aber bei den beiden Systemen so verschieden, dass wir einen sehr grossen Spielraum vor uns haben. Andernfalls hätten wir, wie oben erörtert, in die Lösung nur geringe Mengen von überschüssigem $(CuCl_2, 2H_2O + LiCl)$ eintragen dürfen, zumal wir auch über den Wassergehalt des Doppelsalzes noch nicht im Klaren sind.

Nach Decantirung wurde der Niederschlag zwischen Filtrirpapier getrocknet und auf Thonplatten einige Stunden im Luftbad bei 80° erhitzt. Eine Analyse des Salzes ergab nun, dass hier in der That ein mit 2 Molekülen Wasser krystallisirendes Doppelsalz vorlag, dem aber noch etwas überschüssiges Chlorlithium aus der Mutterlauge anhaftete. Hätte man nun im Grossen gearbeitet, so würde man hier zu dem analysirten Salze auf Grund der Tab. 1, so viel Wasser zugesetzt haben, dass das überschüssige Chlorlithium zur Bildung einer gesättigten Lösung von $(D + LiCl)$ verbraucht wäre, so dass man den

Endpunkt der dritten Phase realisirt haben würde. Man hätte dann unter Wasserdampfabschluss filtrirt und wie oben verfahren, im Product wären nur Spuren von überschüssigen LiCl gewesen, die man eventuell nochmals so hätte behandeln können. Hier aber wurde die feingepulverte Substanz in ein Becherglas gebracht und ein Tropfen Wasser zugesetzt. Derselbe ruft sofort Zersetzung, also Grünfärbung hervor — das Doppelsalz ist granatroth — welche Farbe aber beim Umrühren wieder verschwindet. Man kann also so lange sehr kleine Mengen Wasser zusetzen, als die Grünfärbung — $CuCl_2$, $2H_2O$ Ausscheidung — wieder verschwindet. Die feucht gewordene Masse wird wieder wie oben behandelt und durch zwei Filtrationen wird dann das Verhältniss des LiCl zum $CuCl_2$ ermittelt, wobei man, wie ersichtlich, weder abzuwägen noch auf ein bestimmtes Volumen zu bringen hat. Meistens wird man nach einer solchen Behandlung schon reines Salz haben, sonst wendet man dasselbe Verfahren ein zweitesmal an.

Analyse des Doppelsalzes.

Das Chlor wurde titrimetrisch bestimmt.

Abgewogene Menge ....1·037 *g*
Chlor gefunden ....0·517 *g*

Das Kupfer wurde nach dem Rose'schen Verfahren als Sulfür gewogen. Man fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, bringt den Niederschlag auf ein Filter, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, wobei man sehr zweckmässig dasselbe mit Chlorammonium versetzt, damit das Schwefelkupfer nicht durchs Filter geht. Man trocknet Filter mit Niederschlag im Luftbade. Um das im Filter sitzende Chlorammonium vor der Behandlung mit Schwefel zu entfernen, wird das möglichst vom Niederschlage befreite Filter im Porzellantiegel verascht, stark geglüht, hierauf werden Niederschlag und Asche in einem Rose'schen Tiegel mit Schwefel gemischt, mit einer dünnen Schwefelschicht bedeckt und unter mässigem Erwärmen — so dass der Schwefel nicht überschäumt — trockenes Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Apparat eingeleitet. Nach zehn

Minuten lässt man unter fortwährendem Wasserstoffeinleiten erkalten und wägt das Cu_2S.

Angewandte Menge .... 1·458 *g*
Gefunden Cu_2S .... 0·536 *g*

Wasserbestimmung. Beim blossen Erhitzen des Salzes liegt die Gefahr von Salzsäureweggang nahe. Es wurde daher in einer Salzsäureatmosphäre erhitzt, zu welchem Ende ein gereinigter und getrockneter Salzsäurestrom durch ein Glasrohr strich, in welchem ein Porzellanschiffchen das Doppelsalz enthielt. Man hat hier besonders darauf zu achten, dass die unteren Portionen des Schiffchens nicht vorzeitig erwärmt werden, weil sonst leicht etwas Oxychlorid in Form von hellen, am Porcellan anhaftenden Klümpchen zurückbleibt, die sich hernach im Wasser nur auf Zusatz von Säure lösen. Bei vorsichtiger Erhitzung verwandelt sich alsbald das granatrothe Salz in eine kaffeebraune Masse. Man lässt nun erkalten und ersetzt hiebei den Salzsäurestrom durch Wasserstoff, weil Engel und Sabatier gezeigt haben, dass HCl mit $CuCl_2$ Molekülverbindungen eingehen.

Angewandte Menge .... 1·5965 *g*
Verlust .... 0·2860 *g*

Die Analyse ergibt also:

	Gefunden	Berechnet für	
		$CuCl_2$, LiCl, 2 H_2O	$CuCl_2$, LiCl, 2·5 H_2O
Chlor	49·9%	50·0%	47·9%
Kupfer	29·4	29·7	28·6
Wasser	17·7	16·9	20·3

Die Zusammensetzung des Salzes ist also:

$CuCl_2$, LiCl, 2 H_2O, Cuprilithiumchloridbihydrat.[1]

[1] In der Hauptsache hat also Herr Chassevant Recht. Der Grund meiner falschen Angabe — ich hatte mich mit einer Chlorbestimmung

Abgesehen von den von Engel[1] und Sabatier[2] dargestellten Verbindungen $CuCl_2$, HCl, $3H_2O$ resp. $CuCl_2$, 2HCl, $5H_2O$, welche ebenfalls braunroth sind, ist das Cuprilithiumchloridbihydrat das einzige wasserhaltige Kupfersalz, welches nicht grün oder blau ist. Seine Farbe ist granatroth, es nimmt beim Erhitzen einen tieferen Ton an und wird fast violett, während es bei starker Abkühlung (in fester Kohlensäureäthermischung) rosenroth erscheint. Man wird also anzunehmen haben, dass die beiden Wassermoleküle mit dem Chlorlithium und nicht mit dem Chlorkupfer verbunden sind.

Es existirt nun ein Lithiumchloridbihydrat, dessen Umwandlungstemperatur ich mittelst der Methode des eingetauchten Thermometers[3] zu ± 15° bestimmte. Es krystallisirt in wasserhellen Krystallen, die dazu noch ganz den Habitus des Doppelsalzes besitzen, indem nämlich beide anscheinend dem monoklinen System angehören, und die drei Pinakoide sowie ein Orthodoma aufweisen. (Das Lithiumchlorid ist undurchsichtig und krystallisirt in Octaëdern.) Ebenso wie nun die Umwandlungstemperatur des Wassers — 0° — durch Verbindung desselben, z. B. mit Lithiumchlorid auf 15° erhöht wird, so könnte gleichfalls Eintritt von $CuCl_2$ in die Verbindung eine neuerliche Erhöhung der Umwandlungstemperatur bewirken, so dass unser Salz aus Lithiumchloridbihydrat und anhydrischem Cuprichlorid bestände, während das blaue Cupribikaliumchloridbihydrat aus $CuCl_2$, $2H_2O$ und 2KCl besteht. Die Erhöhung der Umwandlungstemperaturen ist von van't Hoff in seiner Arbeit über feste Lösungen betrachtet worden, hier scheint ein neuer und eigenthümlicher Fall derselben vorzuliegen.[4]

---

begnügt — lag in der chlorlithiumhaltigen Mutterlauge, welche mich mehr Chlor finden liess, dessen Menge zufällig annähernd der Formel $CuCl_2$, LiCl entsprach. Ausserdem hatte ich damals eine ganze Reihe hydratischer und anhydrischer Cupridoppelsalze dargestellt, erstere waren alle blau, letztere, z. B. $CuCl_2$, KCl, alle granatroth, ganz wie unser Salz. Diese beiden Umstände werden zu meiner Entschuldigung beitragen.

[1] Engel, Comptes rendus, CII, 619, CVI, 272.

[2] Sabatier, Comptes rendus, CVI, 1726; CVII, 40.

[3] Zeitschrift für physikalische Chemie, V, 98.

[4] Die Umwandlung des $CuCl_2$, LiCl, $2H_2O$ tritt bei einer hohen, noch nicht genau bestimmten Temperatur ein.

Ich habe mir noch die Frage vorgelegt, ob das Lithiumchlorid dem Cuprichloridbihydrat das Krystallwasser entzieht. Zu diesem Zwecke wurden zwei an den Enden eines halbkreisförmigen Glasrohrs angeblasene Kugeln mit $CuCl_2$, $2H_2O$ resp. $LiCl$ beschickt und durch ein *T*-Rohr evacuirt, hierauf abgeschmolzen. Bei gewöhnlicher Temperatur zog aber das Lithiumchlorid monatelang gar kein Wasser an sich, woraus folgt, dass — trotz seiner enormen Löslichkeit — der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung grösser ist, als der des festen $CuCl_2$. $2H_2O$. Bei höherer Temperatur hingegen destillirt das Wasser zum Lithiumchlorid herüber, die rasch ansteigende Löslichkeit vermindert also den Dampfdruck stärker, als ihn die Temperaturerhöhung steigert. Bei gewöhnlicher Temperatur findet wieder vollständiges Trockenwerden des $LiCl$ statt. Aus diesem Versuch scheint hervorzugehen, dass die Dampfdruckverhältnisse der gesättigten Lithiumchloridlösungen und des Cuprichlorids zur Erklärung der Farbe des Doppelsalzes nicht ausreichen.

An diesen Versuch habe ich noch einen zweiten angeschlossen, in der Hoffnung, dass vielleicht bei tieferen Temperaturen die Bindungsstärke zwischen Cuprichlorid und Wasser die zwischen letzterem und Lithiumchlorid übertreffen würde. Um also zu constatiren, ob das Salz bei niederen Temperaturen blau oder grün wird, wurde es das einemal mit etwas $LiCl$, das anderemal mit etwas $CuCl_2$, $2H_2O$ — um labile Zustände zu vermeiden — in ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther gebracht. Allein die Farbe schlug bloss ins rosenrothe um.

Es sei noch bemerkt, dass der Dampfdruck des Cuprilithiumchloridbihydrats jedenfalls ein sehr geringer sein muss. Über ganz concentrirter Schwefelsäure verliert es wochenlang kein Wasser, während $CuCl_2$, $2H_2O$, dessgleichen $CuCl_2$, $2H_2O$, $2KCl$ bald ihr Wasser einbüssen.

Auch daraus geht hervor, dass das Wasser nicht an das Kupferchlorid gebunden ist. Wenn spätere Untersuchungen dies bestätigen, so wird es in den krystallwasserhaltigen Verbindungen nicht mehr angehen, einfach die Zahl der Wassermoleküle am Ende der Formel anzugeben, man wird ihre Stellung besser berücksichtigen müssen, ja es wird der Fall eintreten können, dass eine krystallwasserhaltige Verbindung (granat-

rothes $CuCl_2$, LiCl, $2H_2O$) in eine Isomere (blaues $CuCl_2$, $2H_2O$, LiCl) übergeht.

Der wesentliche Unterschied zwischen diesen und den früher untersuchten Cupridoppelsalzen besteht also darin, dass dort das Kaliumchlorid, hier aber das Cuprichlorid der schwerlöslichere Bestandtheil ist. Weitere Aufklärungen sind von einer eingehenderen Untersuchung über die Dampfdrucke, wie über die Energieverhältnisse des Cuprilithiumchloridbihydrats und seiner gesättigten Lösungen zu erwarten.

Zum Schlusse wünsche ich Herrn Prof. Lieben für sein freundliches Interesse an dieser Untersuchung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Eine Synthese der Isoäpfelsäure

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid, das zur Mässigung der Reaction in Benzol gelöst worden war, erhielt Kleemann[1] das dimoleculare Acetylcyanid, welches schon vorher Hübner[2] bei seinen Arbeiten über das einfache Acetylcyanid beobachtet und untersucht hatte.

Beide Forscher geben an, dass sich dieses Dicyanacetyl bei der Behandlung mit Säuren oder Basen in Essigsäure und Blausäure spalte.

Bei der Thatsache, dass man oftmals unter besonderen Bedingungen den sonst bei der Verseifung beobachteten Zerfall der Cyanide in ihre Componenten vermeiden konnte, war die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, aus dem dimolecularen Acetylcyanid zu einer kohlenstoffreicheren Säure zu gelangen. Zahlreiche Versuche, bei denen ich nebenbei auch die Kleemann'sche Darstellung des Di-acetylcyanides abänderte, liessen erkennen, dass durch die zur Darstellung von Ketonsäuren aus Säurecyaniden übliche Methode, nämlich durch Behandeln mit rauchender Salzsäure in der Kälte und darauf folgendes Kochen mit verdünnter Salzsäure, der Zerfall des Di-acetylcyanides in Blausäure und Essigsäure vermieden wird, dass hingegen neben Essigsäure noch Isoäpfelsäure entsteht.

Die Darstellung des Cyanides und die Verseifung wurde auf folgende Art ausgeführt.

---

[1] Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin, XVIII. Jahrg. S. 256.

[2] Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 120, S. 334 und Bd. 124, S. 318.

In eine starke Flasche von 200 cm^3 Inhalt goss ich 16 cm^3 Essigsäureanhydrid und 74 cm^3 Äther, der durch längeres Stehen über Chlorcalcium getrocknet worden war, stellte die Flasche in Eiswasser und führte nach und nach unter wiederholtem Schütteln der Mischung 10 *g* gepulvertes Cyankalium ein. Die hernach mit einem Korke gut verschlossene Flasche liess ich zwei Stunden hindurch im Eiswasser stehen. Dann leitete ich in die noch durch Eiswasser gekühlte Flasche einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas ein und liess die hierauf verschlossene Flasche durch 24 Stunden im kalten Wasser. Nach Ablauf dieser Zeit goss ich die über der fast weissen, voluminösen Salzmasse stehende Flüssigkeit auf ein Filter, das zum Absaugen vorgerichtet war, gab auf den Rückstand neuerdings Äther, decantirte wieder und brachte endlich den ganzen Inhalt der Flasche auf das Filter. Durch Absaugen mit der Pumpe und durch Andrücken der teigigen Masse an das Filter, wurde dieselbe fast fest und die ätherische Lösung möglichst vollständig getrennt. Die letztere liess beim Verdunsten, das ich im Vacuum über Natronkalk beendete, das Cyanid in Form von gelb gefärbten, grossen Blättchen zurück, die durch Liegen auf porösem Porzellan vollkommen trocken wurden.[1] Aus 16 *g* Essigsäureanhydrid erhielt ich durchschnittlich 3·5 *g* Cyanid, d. i. 32% der theoretischen Menge. Dieses noch unreine Product wurde bei den späteren Versuchen der Verseifung unterworfen. Zur vollständigen Reinigung des Cyanides habe ich dasselbe im Vacuum destillirt und das wieder erstarrte Destillat aus warmem, verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt (69° C.) und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen bewiesen die Identität mit dem von Hübner und Kleemann dargestellten Dicyanacetyl.

Zur Verseifung brachte ich 3 *g* des Cyanides in ein Kölbchen, das in Eiswasser stand, goss zunächst tropfenweise 4 cm^3 bei 0° gesättigter Salzsäure ein, verschloss das Kölbchen und fügte erst nach mehreren Stunden nochmals die gleiche

---

[1] Oftmals bleibt auch nach mehrtägigem Stehen das Cyanid flüssig, kann aber dann sofort durch die bekannten Mittel zur Behebung des Krystallisationsverzuges krystallisirt erhalten werden.

Quantität rauchender Salzsäure hinzu. Nach 24 Stunden verdünnte ich den Inhalt mit Wasser, erwärmte das nun mit einem Rückflusskühler verbundene Kölbchen durch eine Stunde auf dem Wasserbade und dampfte den Inhalt endlich in einer Schale unter häufigem Umrühren auf dem Wasserbade bis nahe zur Trockene ein. Den Rückstand übergoss ich mit Äther, erwärmte gelinde und filtrirte die ätherische Lösung vom ausgeschiedenen Salmiak ab. Der mehrmals mit Äther erschöpfte Rückstand war fast weiss und bestand nur aus Salmiak, die ätherische Lösung aber liess beim Verdunsten eine rein weisse, oder nur wenig gelb gefärbte krystallisirte Substanz von etwas brenzlichem Geruche zurück. Die Eigenschaften dieser Substanz führten zur Vermuthung, dass hier eine isomere Äpfelsäure vorlag. Mittelst obigen Verfahrens erhielt ich aus 3 *g* Cyanid $2^1/_4$ *g* trockener Säure, d. i. 77% der theoretisch für die Bildung von Äpfelsäure berechneten Menge. Zur genaueren Prüfung dieser Säure löste ich sie in Wasser, filtrirte die etwas trübe Lösung und gab Bleiacetat im grossen Überschusse hinzu. Es entstand dadurch zunächst ein flockiger, voluminöser Niederschlag, der beim längeren Stehen, oder schneller beim Erwärmen krystallinisch wurde und sich rasch auf dem Boden des Gefässes abschied. Der Niederschlag wurde gewaschen, mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei durch Filtriren und wiederholtes Aufgiessen von warmen Wasser getrennte Lösung brachte ich über Schwefelsäure im Vacuum zur Trockne. Den farblosen, krystallinischen Rückstand liess ich, weil er noch nach Essigsäure roch, mehrere Tage über Natronkalk im Vacuum stehen. Die nunmehr geruchlose Substanz wurde zur Analyse im Vacuum bei 60° C. getrocknet. Ihre procentische Zusammensetzung führt zur Formel einer Äpfelsäure.

0·2623 *g* Substanz gaben 0·3461 *g* Kohlendioxyd und 0·1061 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6O_5$
C	35·98	35·81
H	4·49	4·48

Die Säure ist in Wasser, Weingeist oder Äther leicht löslich, ihr Schmelzpunkt liegt bei 138° C., jedoch tritt schon einige Grade vorher eine Gasentwicklung unter Erweichen der Substanz ein. Beim Eindampfen ihrer Lösung scheint diese Zersetzung im geringen Grade ebenfalls stattzufinden. Gegen Oxydationsmittel ist die Säure ziemlich beständig. Eine Probe wurde mit concentrirter Salpetersäure eine Stunde hindurch auf dem Wasserbade erwärmt und dennoch krystallisirte nach dem Verdunsten die Säure wieder fast unverändert aus. Die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung gibt noch bei grosser Verdünnung mit Bleiacetat einen Niederschlag. Concentrirtere Lösungen werden auch durch Chlorbaryum oder Silbernitrat, nicht aber durch Chlorcalcium gefällt.

Silbersalz. Die mit Silbernitrat in der mit Ammon neutralisirten Säurelösung entstandene Fällung ist zunächst gelblich und amorph. Beim Trocknen wird der Niederschlag krystallinisch und bildet Krystallnadeln, die ziemlich lichtempfindlich sind. Das lufttrockene Salz gab bei der Analyse:

0·2233 *g* Substanz, 0·1133 *g* Kohlendioxyd, 0·0247 *g* Wasser, 0·1383 *g* Silber.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_4O_5Ag_2$
C	13·83	13·79%
H	1·23	1·14
Ag	61·93	62·1

Barytsalz. Eine ziemlich concentrirte Lösung des Ammonsalzes der Säure wird durch Baryumacetatlösung sogleich gefällt. Der Niederschlag ist anfangs amorph, wird aber beim Kochen krystallinisch. Er ist auch in heissem Wasser nur wenig löslich. Zur Analyse wurde das Salz mehrmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das lufttrockene Salz enthält 2 Moleküle Krystallwasser, von denen ein Molekül schon über Chlorcalcium, das zweite Molekül aber erst bei 180° vollkommen abgegeben wird.

I. 0·3756 *g* lufttrockene Substanz verloren über Chlorcalcium 0·0218 *g* Wasser, bei 180° 0·0427 *g*. 0·2549 *g* des bei 180° getrockneten Salzes gaben 0·1650 *g* CO_2, 0·0383 *g* Wasser und 0·1849 *g* Baryumcarbonat.

II. 0·3384 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·0795 *g* Wasser, 0·1967 *g* Kohlendioxyd und 0·2198 *g* Baryumcarbonat.

III. 0·3414 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·2606 *g* Baryumsulfat.

	Gefunden II.	Gefunden III.	Berechnet für $C_4H_4O_5Ba+2H_2O$
C	15·86	—	15·74%
H	2·61	—	2·62
Ba	45·19	44·89	44·91

Endlich

	Gefunden I.	Berechnet	
	5·8	für 1 Mol. Wasser	6·27%
	11·37	für 2 Mol. Wasser	11·80
		für das wasserfreie Salz	
C	17·66		17·84%
H	1·66		1·49
Ba	50·48		50·92

Besonders charakteristisch ist das Verhalten der Säurelösung gegen Bleiacetat, das zunächst einen amorphen Niederschlag erzeugt, der beim Erwärmen sich zu Klumpen zusammenballt, aber mit einem grossen Überschusse von essigsaurem Blei krystallinisch wird und sich rasch abscheidet. Der krystallinische Niederschlag stellt unter dem Mikroskope rhombische Blättchen dar. Die Analyse desselben lässt vermuthen, dass hier ein Doppelsalz mit essigsaurem Blei vorliegt. Thatsächlich gibt der gut gewaschene Niederschlag beim Erwärmen mit Schwefelsäure nach Essigsäure riechende Dämpfe ab.

Die beim Schmelzen der Säure eintretende Zersetzung liess erkennen, dass die Säure dabei glatt in Kohlendioxyd und Milchsäure zerfällt.

1·3916 *g* im Vacuum bei 70° getrocknete Säure gaben beim mehrstündigen Erhitzen auf 170° 0·4539 *g* vorher getrocknetes Kohlendioxyd; während nach der Berechnung 0·4569 *g* Kohlendioxyd auftreten sollten.

Die Milchsäure wurde nach Überführung in das Zinksalz durch die Beobachtung desselben unter dem Mikroskope und durch die Wasser- und Zinkbestimmung nachgewiesen.

0·3300 *g* lufttrockenes Salz gaben bei 120° 0·0604 *g* Wasser und 0·0910 *g* Zinkoxyd.

	Gefunden	Berechnet für $(C_3H_5O_3)_2Zn+3H_2O$
Krystallwasser	18·30	18·18%
Zn	22·12	21·89

Durch obige Beobachtungen ist die Identität dieser Säure mit der Isoäpfelsäure, welche Schmoeger[1] aus der Monobromisobernsteinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd erhielt, unzweifelhaft nachgewiesen, dagegen stimmt der Schmelzpunkt der Säure, der Wassergehalt des Barytsalzes und das wasserfreie Silbersalz, sowie endlich das Verhalten der neutralisirten Säurelösung nicht mit den Eigenschaften der von Böttinger[2] aus der Brenztraubensäure dargestellten Isoäpfelsäure überein.

Der Umstand nun, dass Di-acetylcyanid eine Verbindung der Formel $C_6H_6O_2N_2$, Isoäpfelsäure von der Formel $C_4H_6O_5$ liefert, wird einigermassen dadurch verständlich, dass schon bei der Einwirkung von kalter concentrirter Salzsäure Essigsäure abgespaltet wird. Das Auftreten von Essigsäure habe ich dadurch nachgewiesen, dass ich die nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Anwendung eines Rückflusskühlers zurückgebliebene Flüssigkeit zur Bindung der Salzsäure mit Silbersulfat ausfällte und der Destillation unterwarf. Im Destillat habe ich die Essigsäure zunächst qualitativ nachgewiesen, ferner auch durch Titration zu bestimmen versucht. Es fanden sich dabei zwei Drittel der berechneten Menge vor.

Ich bin eben beschäftigt das Verhalten anderer dimolecularer Säurecyanide in dieser Weise zu prüfen, um wo möglich auch einige Anhaltspunkte zur Aufklärung ihrer bisher noch unbekannten Constitution zu erhalten.

---

[1] Journal für prakt. Chemie, Bd. 14, S. 81, Bd. 19, S. 168, Bd. 24, S. 38.

[2] Ber. der deutsch. chem. Ges. zu Berlin, Bd. XIV, S. 148, Bd. XVII, S. 144.

Über die Zersetzung der Chinolinsäure durch nascirenden Wasserstoff

von

A. Perlmutter.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1892.)

Die Pyridincarbonsäuren haben, wie dies durch eine Reihe von Untersuchungen erhärtet wurde, die Eigenschaft, den Stickstoff bei Einwirkung von Natriumamalgam als Ammoniak zu entlassen und δ-Lactone, beziehungsweise δ-Oxycarbonsäuren zu bilden. Weidel,[1] der diese Verbindungen zuerst beschrieb, hat durch die angegebene Reaction aus der Picolin-, Nicotin-, Isonicotin- und Cinchomeronsäure die betreffenden Lactonsäuren dargestellt und eingehend untersucht.

Ich habe, um die Kenntniss dieser Säuren zu erweitern, die Chinolinsäure (α β-Pyridindicarbonsäure) der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen, da voraussichtlich auch hier ein analoger Zerfall zu erwarten war. Ich habe in der That eine Säure gewonnen, die in Bezug auf ihre Constitution die grösste Übereinstimmung mit den von Weidel beschriebenen zeigt.

Die Chinolinsäure kann unter der Voraussetzung, dass der Zerfall in gleicher Weise wie bei der Cinchomeronsäure erfolgt, also eine Säure mit C_7 gebildet wird und die Umwandlung an der α'-Stelle erfolgt, nur die durch das folgende Schema veranschaulichte Constitution besitzen.

---

[1] Monatshefte für Chemie 11. S. 501; 13. S. 578.

```
          CH                              CH2
        /    \                          /    \
   CH            CCOOH           CH2            CHCOOH
    |            |                |              |            (I)
 α' CH           CCOOHα          CO             CHCOOH
        \    /                          \    /
          N                               O
```

Es könnte aber auch durch Anlagerung von zwei OH-Gruppen an die α und α' CH-Gruppe und hinterherige Abspaltung von H_2O eine Ketoaldehydsäure entstehen, deren Constitution durch die Formel

```
          CH2
        /    \
   CH2          CHCOOH
    |            |                (II)
   CHO          COCOOH
```

ausgedrückt wird, und endlich könnte bei der Einwirkung des Natriumamalgams auch eine Abtrennung von Kohlensäure eintreten, wodurch die Möglichkeit gegeben wäre, dass aus der Chinolinsäure die stickstofffreien Säuren, welche aus der Picolinsäure und Nicotinsäure erhalten wurden, entstehen.

Meine Untersuchung hat ergeben, dass aus der Chinolinsäure ein α-γ-δ-Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure-δ-Lacton entsteht, der Zerfall desselben erfolgt mithin im Sinne der Formel I.

Doch habe ich, wie es scheint, unter Umständen eine zweite Säure erhalten, welche ausserordentlich veränderlich ist, leicht in schmierige Producte übergeht, aus welchen ich mich vergeblich bemüht habe, charakterisirbare Substanzen zu gewinnen.

Dieses zweite Product dürfte vielleicht wegen seiner grossen Zersetzlichkeit, die Ketoaldehydsäure, die im Sinne der Formel II gebildet werden kann, enthalten haben.

Die Zersetzung der Chinolinsäure erfolgt weit weniger glatt, als die der anderen, Pyridincarbonsäuren, und verhält sich dieselbe in vieler Beziehung ähnlich der Nicotinsäure, die auch schwieriger durch Natriumamalgam in die stickstofffreie Säure zu verwandeln ist.

Der Zerfall erfolgt nur bei Gegenwart eines bedeutenden Überschusses von Ätzkali, während bei Abwesenheit desselben Bildung von piperidinartig riechenden, flüchtigen Basen erfolgt und sehr zersetzliche saure Producte entstehen.

Darstellung des α-γ-δ-Butenyl-δ-Oxytricarbonsäure-δ-Lacton.

Die Verhältnisse, unter welchen ich gearbeitet und relativ günstige Ausbeuten erzielte, waren folgende:

Je 30 *g* reiner Chinolinsäure wurden in ca. 400—500 cm^3 Wasser vertheilt und mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron versetzt, dann wurde in die Lösung ca. 200 *g* Ätzkali eingetragen. Nachdem die Flüssigkeit die Temperatur von 90—100° angenommen hat, wurde Natriumamalgam (4%) portionenweise zugesetzt. Schon nach kurzer Zeit tritt eine lebhafte Ammoniakentwicklung ein, gleichzeitig nimmt die Lösung eine dunkelgelbe Farbe an. Durch anhaltendes Kochen mit dem Natriumamalgam verschwindet endlich die Farbe und hört die Bildung von Ammoniak auf. Sowie dieses Stadium erreicht ist, wird das Ganze mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt, dann filtrirt und am Wasserbade abgedampft.

Als die Ausscheidung von schwefelsaurem Kali erfolgte, wurde die Masse mit 19 *g* verdünnter Schwefelsäure, welche zur Abscheidung der stickstofffreien Säure erforderlich sind, versetzt und zur Trockene gebracht.

Die Salzmasse wurde nun mit 96% Alkohol in der Siedhitze bis zur völligen Erschöpfung extrahirt. Die vereinten, braungelb gefärbten, alkoholischen Flüssigkeiten habe ich abdestillirt und so ein Product gewonnen, welches eine dunkle Farbe zeigte und noch geringe Mengen von schwefelsaurem Kali enthielt.

Dasselbe löste ich in Ätheralkohol, wodurch das Sulfat abgeschieden wurde, und enthielt nach dem Verjagen des Lösungsmittels eine syrupöse Masse, die ich nach dem Trocknen im Vacuum sofort esterificirte.

Die Darstellung des Äthers habe ich mit Hilfe von Schwefelsäure (1 Theil Säure, 1 Theil Alkohol und 2 Theile Schwefelsäure) vorgenommen, da bei Anwendung von Salzsäure neben dem Ester, ebenso wie dies bei der Cinchonsäure beobachtet wurde, die Bildung chlorhältiger Substanzen erfolgt. Sowie die Einwirkung beendet war, habe ich die Masse mit ca. 200 *g* Eis vermischt und mit Äther ausgeschüttelt, derselbe nimmt die Verbindung leicht auf und hinterlässt sie nach dem Abdampfen

als lichtbraungelb gefärbtes Öl, das selbst im Vacuum nicht unzersetzt flüchtig ist.

Behufs Reinigung habe ich dieses Rohproduct in ätherischer Lösung mit Thierkohle entfärbt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhielt ich eine fast farblose, dickliche Flüssigkeit, welche kaum in Wasser löslich war, einen schwachen, obstartigen Geruch besass, specifisch schwerer wie Wasser und nicht destillirbar war.

Die Analysen dieser im Vacuum bei 100° C. anhaltend getrockneten Verbindung ergab Werthe, aus welchen die Formel: $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$ gerechnet werden konnte.

(I) 0·3035 *g* Substanz gaben 0·5982 *g* Kohlensäure und 0·1990 *g* Wasser.

(II) 0·1683 *g* Substanz gaben 0·3380 *g* Kohlensäure und 0·1050 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I	II	berechnet für: $C_7H_6(C_2H_5)_2O_6$
C..........	53·75	54·77	54·09
H	7·28	6·93	6·55

Da die Verbrennungen scharfe Zahlen nicht ergaben — der Grund hiefür mag wohl in dem Umstande liegen, dass ein vollständiges Trocknen des Äthers, ohne dass gleichzeitig eine Verflüchtigung oder Zersetzung eintritt, nicht erreicht werden kann — so habe ich eine Äthoxylbestimmung vorgenommen, aus welcher unzweifelhaft hervorgeht, dass die analysirte Verbindung zwei Äthoxylgruppen enthält.

Die nach der bewährten Methode von Zeisel ausgeführte Bestimmung ergab folgendes Resultat:

0·1531 *g* Substanz gaben 0·2939 *g* AgJ

In 100 Theilen:

		$C_7H_6(C_2H_5)_2O_2$
C_2H_5O	36·76	36·87

Verseifung des Äthers.

Der beschriebene Äther ist ziemlich leicht zersetzlich, er wird bei längerer Einwirkung von siedendem Wasser sowohl, als auch durch verdünnte Hydroxyde zerlegt.

Behufs Darstellung der Säure habe ich die Zersetzung mit Ätzbaryt vorgenommen, aus der Lösung mittelst Schwefelsäure das Baryum entfernt und durch Neutralisation der filtrirten Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei das Bleisalz gewonnen, welches in heissem Wasser leicht löslich ist und durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff die Säure liefert. Nach dem Eindampfen erhält man eine syrupöse Flüssigkeit, die noch schwach gelblich gefärbt ist, durch entsprechende Reinigung (Entfärben mit Kohle) wird sie nach dem Concentriren über Schwefelsäure im Vacuum als gummiartige, sehr hygroskopische Masse erhalten, die selbst nach langem Stehen nicht krystallisirte.

Die Säure löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton auf; aber auch aus diesen Lösungen konnte eine Abscheidung der Säure in Krystallen nicht erzielt werden. Ich habe daher auf die Analyse derselben verzichtet und ermittelte die Zusammensetzung durch die Analyse der Baryumverbindungen.

Secundäres Baryumsalz.

Dasselbe bildet ein mikrokrystallinisches, weisses Pulver, welches aus der mit kohlensaurem Baryum in der Siedhitze neutralisirten Säurelösung nach dem Concentriren beim längeren Stehen im Exsiccator allmählich abgeschieden wird. Das Salz ist im Wasser ziemlich leicht löslich. Die Baryumverbindung enthält Krystallwasser, welches sie erst bei 220° vollständig entlässt. Die Baryumbestimmung des bei der angegebenen Temperatur getrockneten Salzes ergab:

0·0809 *g* Substanz gaben 0·06 Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

		$C_7H_6BaO_6$
Ba	43·58	42·41

Die mitgetheilte Analyse lieferte in Folge der geringen Menge der Substanz nicht genaue Resultate. Eine Wieder-

holung der Bestimmung konnte ich leider nicht vornehmen, da ich die Hauptmasse des Salzes durch ein Versehen sofort für die Darstellung des tertiären Salzes verwendete.

Tertiäres Baryumsalz.

Die Lösung der vorhin beschriebenen Verbindung reagirt wie die betreffende Verbindung der Cinchonsäure schwach sauer. Zur Darstellung des tertiären Salzes habe ich die sehr verdünnte, wässerige Lösung des secundären Salzes in der Siedhitze mit einer verdünnten Ätzbarytlösung bei Abschluss von Luft genau neutralisirt. Beim Abdampfen der Lösung in einer Platinschale schied sich endlich die Verbindung in Form einer glanzlosen, krümligen Masse ab, welche unter dem Mikroskope betrachtet, aus feinen, zu Drusen verwachsenen Nadeln besteht. Das tertiäre Salz ist, einmal abgeschieden, im Wasser sehr schwierig löslich. Auch diese Verbindung enthält Wasser, welches erst in höherer Temperatur entweicht. Die Analyse der durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten, bei 200° getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den für das tertiäre Salz gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

(I) 0·4680 *g* Substanz gaben 0·2748 *g* Kohlensäure und 0·0722 Wasser.

(II) 0·4680 *g* Substanz gaben 0·3942 *g* Baryumsulfat.

(III) 0·3078 *g* Substanz gaben 0·2650 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	I	II	III	$Ba(C_7H_7O_7)_2$
C	20·44	—	—	20·56
H	1·71	—	—	1·70
Ba	—	49·52	50·61	50·30

Die Zusammensetzung des beschriebenen Esters, sowie des secundären Baryumsalzes und der Umstand, dass durch anhaltende Einwirkung von Ätzbaryt eine Umwandlung desselben in das tertiäre Salz erfolgt, lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass das stickstofffreie Zersetzungsproduct der Chinolinsäure eine Lactonsäure ist, die nach der Formel:

$C_7H_8O_6$ zusammengesetzt ist. Diese Auffassung wird bestätigt durch das Verhalten der Säure bei der

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Man erhält das Reductionsproduct beim Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (Sp. gw. 1·96) auf die Temperatur von 170 bis 180°.

Ich habe immer 3*g* der Säure im geschlossenen Rohre mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure durch 5 bis 6 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen zeigt sich der Röhreninhalt von ausgeschiedenem Jod tief dunkelbraun gefärbt. Beim Öffnen entweicht etwas Jodwasserstoff, Kohlensäure konnte nicht aufgefunden werden. Die Flüssigkeit, in welcher voraussichtlich ein Jodproduct gelöst enthalten ist, habe ich zunächst durch Destillation im Kohlensäurestrom von der Hauptmenge der überschüssigen Jodwasserstoffsäure und des ausgeschiedenen Jods befreit. Die letzten Mengen dieser Körper wurden durch längeres Erhitzen des Destillationsrückstandes am Wasserbade so gut als möglich vertrieben.

Der braunschwarz gefärbte zähe Abdampfrückstand wurde nunmehr im Wasser vertheilt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und hierauf mit Natriumamalgam so lange behandelt, bis die Flüssigkeit vollkommen entfärbt war; dabei ist zu achten, dass die Reaction der Lösung stets sauer bleibt. Sowie Entfärbung eingetreten ist, filtrirt man von einigen ausgeschiedenen harzigen Flocken und scheidet mit Silbersulfatlösung das Jod aus. Das Filtrat vom Jodsilber wird nach dem Fällen mit Schwefelwasserstoff am Wasserbade so weit concentrirt, dass beim Abkühlen die Ausscheidung von saurem, schwefelsaurem Natron erfolgt. Dann wird mit Äther so lange ausgeschüttelt, als derselbe noch etwas aufnimmt.

Die vereinten ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestilliren einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt.

Diese Ausscheidung wurde durch Absaugen von der geringen Menge Mutterlauge befreit und hierauf in Essigäther gelöst und mit Kohle entfärbt.

Beim Abdunsten scheidet sich die Säure nun in kleinen, farblosen Krystallnädelchen ab, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther schwieriger löslich sind. In Benzol und Chloroform ist die Verbindung unlöslich. Die aus Essigäther gewonnene Substanz zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, derselbe liegt zwischen 80 und 90° C.; nach dem Trocknen im Vacuum, wobei die Probe constantes Gewicht annimmt, steigt der Schmelzpunkt auf 101° C. (uncorr.). Die Verbrennung dieser im Vacuum getrockneten Säure ergab folgende Werthe:

0·2498 *g* Substanz gaben 0·4174 *g* Kohlensäure und 0·1305 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C........45·57
H........ 5·80

Diese Zahlen stimmen mit der Formel einer Tricarbonsäure $C_7H_{10}O_6$ nicht vollkommen überein. Da es den Anschein hatte, dass die im Vacuum getrocknete Verbindung noch immer Essigäther enthielt, so habe ich eine grössere Quantität derselben anhaltend bei der Temperatur 73° erhitzt, dabei zeigte sich, dass wirklich Essigäther verflüchtigt wurde, und dass erst nach längerer Zeit constantes Gewicht zu erzielen möglich war. Die Probe hatte im Ganzen ca. 12·5% verloren.

Dieser durch den Weggang von Essigäther bedingte Gewichtsverlust stimmt näherungsweise auf die Formel: $3(C_7H_{10}O_6)+CH_3—COOC_2H_5$; es scheint demnach die Tricarbonsäure die Eigenschaft zu besitzen, mit dem Äther eine Doppelverbindung zu liefern. In der That stimmen die bei der Verbrennung gefundenen Werthe mit den aus der angeführten Formel gerechneten vollkommen überein.

	$3(C_7H_{10}O_6)+CH_3COOC_2H_5$	gefunden
C	45·59	45·57
H	5·77	5·71

Der Gewichtsverlust beim Erhitzen betrug:

berechnet	gefunden
13·3%	12·5

Dass das durch Behandeln mit Jodwasserstoff entstandene Reductionsproduct wirklich eine nach der Formel $C_7H_{10}O_6$ zusammengesetzte Säure ist, ergibt sich durch die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Probe.

Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure beim längeren Stehen der im Vacuum concentrirten Flüssigkeit in kleinen, farblosen Krystallkörnern ab, welche in lufttrockenem Zustande krystallwasserfrei sind. Der Schmelzpunkt der aus Wasser gewonnenen Säure wurde zu 109—111° C. gefunden, welcher sich auch durch weiteres Umkrystallisiren und Trocknen nicht mehr änderte.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab:

0·2363 *g* Substanz gaben 0·3818 *g* Kohlensäure und 0·1169 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		$C_7H_{10}O_6$
C	44·06	44·21
H	5·48	5·26

Die gegebene Formel habe ich durch die Untersuchung des Kalksalzes verificirt.

Calciumsalz.

Dasselbe wurde durch Absättigen der Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dargestellt. Die vom überschüssigen Carbonat filtrirte Lösung scheidet nach dem Eindampfen das Salz in Form eines mikrokrystallinischen weissen Pulvers ab. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, enthält Krystallwasser und zeigt neutrale Reaction.

Das bei 200° C. zur Gewichtsconstanz gebrachte Salz ergab:

0·2003 *g* Substanz gaben 0·0683 *g* Calciumoxyd.

In 100 Theilen:

		$Ca_3(C_7H_7O_6)_2$
Ca	24·36	24·29

Das lufttrockene Salz enthält 10 Moleküle Wasser.

0·2768 *g* Substanz verloren bei 200° 0·0765 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

$$H_2O \ldots\ldots 27 \cdot 63 \qquad \underbrace{26 \cdot 70}_{}$$

$Ca_3(C_7H_7O_6)_2 + 10H_2O$: 26·70

Die aus dem stickstofffreien Reductionsproducte der Chinolinsäure entstehende Säure ist aus den mitgetheilten analytischen Resultaten als Tricarbonsäure zu betrachten, welche mit Rücksicht auf die früher angegebene Formel I nach dem Schema

```
COOH  (2)
|
CH--CH2--CH2--COOH  (1)
|
CH2
|
COOH  (3)
```

zusammengesetzt ist und demnach als α-γ-δ-Butenyl-Tricarbonsäure anzusprechen ist.

Diese Auffassung findet eine Rechtfertigung durch die Zersetzung, welche die Säure in höherer Temperatur erleidet, wobei Abspaltung von Kohlensäure stattfindet. Eine nach der gegebenen Formel zusammengesetzte Säure kann:

durch Abspaltung der mit 1 bezeichneten COOH-Gruppe Äthylbernsteinsäure;
durch Abspaltung der mit 2 bezeichneten COOH-Gruppe n. Adipinsäure;
durch Abspaltung der mit 3 bezeichneten COOH-Gruppe α-Methylglutarsäure

liefern.

Bis nun ist es mir nur gelungen, eine Abtrennung der mit 2 bezeichneten COOH-Gruppe zu erzielen und ich habe nur die normale Adipinsäure isoliren können, glaube aber bestimmt annehmen zu können, dass neben dieser auch α-Methylglutarsäure gebildet wird.

Jedenfalls ist die Bildung der normalen Adipinsäure eine gewichtige Stütze für die Richtigkeit der aufgestellten Structurformel. Man erhält die Adipinsäure aus der α-γ-δ-Butenyl-Tricarbonsäure durch trockene Destillation. Am zweck-

mässigsten erscheint es, kleine Mengen der Säure rasch zu destilliren, dabei bildet sich unter Wasser- und Kohlensäureabspaltung ein öliges Destillat, das nach dem Erkalten Ansätze von Krystallen liefert. Da aber ein vollständiges Erstarren nicht erfolgte, so habe ich das Destillat durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Ätzbaryt in das Baryumsalz verwandelt.

Hiedurch wurde eine geringe Menge harziger, schmieriger Producte entfernt. Aus dem Baryumsalz wurde in der mehrfach erwähnten Weise durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Bleicarbonat und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff die Säure wieder abgeschieden.

Die concentrirte wässerige Lösung liefert beim Stehen über Schwefelsäure harte, schwach glänzende, zu Krusten verwachsene Krystalle, die von der zähflüssigen Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden.

Durch Umkrystallisiren aus Wasser erhielt ich die Säure vollkommen farblos und rein. Die Substanz ist in Benzol vollkommen unlöslich und man kann durch Extraction derselben eine kleine Menge einer zweiten Säure, die vermuthlich α-Methylglutarsäure ist, abtrennen.

Die reine Säure zeigt den Schmelzpunkt von 148—149° C. (uncorr.) (Arppe[1] gibt denselben zu 148—149° C. an) und besitzt Eigenschaften, die mit dem Verhalten der normalen Adipinsäure vollkommen übereinstimmen, so dass an der Identität mit derselben nicht gezweifelt werden kann; eine Verbrennung habe ich wegen der geringen Menge nicht vornehmen können.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Weidel meinen tiefgefühlten Dank für die vielfache Belehrung und Hilfe im Laufe dieser Arbeit auszudrücken.

---

[1] Annal d. Chem. u. Pharm. 149, 202.

XX. SITZUNG VOM 13. OCTOBER 1892.

Der Vorsitzende theilt mit, dass der Herr Secretär verhindert ist in der heutigen Sitzung zu erscheinen und begrüsst hierauf das neu eingetretene Mitglied Herrn Prof. Dr. Gustav v. Escherich im Namen der Classe.

Die Herren Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz und Prof. Dr. A. Weichselbaum in Wien danken für ihre Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics übersendet für die Sitzungsberichte eine Mittheilung über: »Die Hallstätter Entwicklung der Trias«.

Das c. M. Herr Prof. Franz Exner in Wien übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Elektrochemische Untersuchungen«. (III. Mittheilung.)

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Lehre von den doppelt schräg gestreiften Muskelfasern«.

Vom Commando S. M. Schiffes »Pola« sind zwei weitere Telegramme im Wege der h. Marine-Section des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums eingelangt, und zwar:

Nr. 8. Rhodus, 8. October: Morgen Abfahrt nach Syra behufs Kohleneinschiffung.

Nr. 9. Syra, 10. October: Abfahrt Dienstag nach Corfu.

Der k. u. k. Oberst Herr Ludwig Roskiewicz, d. Z. in Wien, übersendet eine versiegelte Rolle behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Studie über Bergwesen«. (Mit 12 Special- und 2 Generalkarten-Blättern.)

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz, betitelt: »Anatomisch-physiologische Untersuchungen über das tropische Laubblatt. I. Abhandlung: Über die Transpiration einiger Tropenpflanzen«.

XXI. SITZUNG VOM 20. OCTOBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung I der Sitzungsberichte vor.

Der a. o. Gesandte und bevollmächtigte Minister der Schweiz am k. u. k. Hofe in Wien, Herr A. O. Aepli, übermittelt im Auftrage seiner Regierung die von derselben herausgegebene Publication: »Die Neuenburgischen Marine-Chronometer, beobachtet und prämiirt auf der Neuenburger Sternwarte«.

Vom Commando S. M. Schiffes »Pola« ist eine telegraphische Nachricht ddo. Corfu 14. October eingelaufen, welche lautet: Tiefseearbeiten beendet, Abfahrt Mittwoch.

Herr Prof. J. Luksch an der k. u. k. Marine-Akademie in Fiume und Mitglied der Tiefsee-Expedition übersendet aus Corfu einen vorläufigen Bericht über die Resultate der auf der dritten Reise S. M. Schiffes »Pola« im Sommer 1892 im östlichen Mittelmeere zwischen dem Meridian von Rhodus bis zur syrischen Küste ausgeführten physikalisch-oceanographischen Arbeiten.

Herr Dr. H. Malfatti, Privatdocent an der k. k. Universität zu Innsbruck, übersendet eine im Laboratorium für angew. medicin. Chemie an dieser Universität ausgeführte Arbeit, betitelt: »Einige Versuche über die Zersetzbarkeit von Salzlösungen durch Capillarwirkung«.

Der Secretär legt eine von Herrn Johann Kämpf, Lehrer in Werlsberg (bei Joachimsthal), eingesendete Abhandlung vor, welche betitelt ist: »Einheit der Naturkraft oder Wärme als alleinherrschende Macht im Weltall«.

Ferner theilt der Secretär ein ihm neuerlich zugekommenes Schreiben des Herrn Dr. C. Diener, ddo. Joshimáth (Gurwhal), 19. September 1892, über die geologische Expedition in den Himalaya mit.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. v. Mojsisovics theilt ebenfalls ein Schreiben des Herrn Dr. Carl Diener vom selben Tag und Ort mit.

Herr Dr. Gottlieb Adler, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über die an Eisenkörpern im Magnetfelde wirksamen Oberflächenspannungen«.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXII. SITZUNG VOM 3. NOVEMBER 1892.

Die Nachricht von dem am 24. October l. J. erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Prof. Dr. Anton Gindely in Prag wurde in der Gesammtsitzung der kaiserl. Akademie vom 27. October l. J. zur Kenntniss genommen und das Beileid über diesen Verlust von der Versammlung zum Ausdruck gebracht.

Herr Prof. Dr. Ph. Knoll in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Lehre von den Structur- und Zuckungsverschiedenheiten der Muskelfasern«.

Der Secretär legt eine im anatomischen Institute der k. k. Universität in Graz von Herrn stud. med. Meinhard Pfaundler ausgeführte Arbeit vor, betitelt: »Zur Anatomie der Nebenniere«.

Ferner legt der Secretär eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien von dem Privatdocenten Herrn Dr. Gustav Jäger: »Über die Art der Kräfte, welche Gasmolekeln auf einander ausüben«, vor.

Herr Stefan Heinrich, Ingenieur in Wien, übermittelt behufs Wahrung der Priorität ein versiegeltes Schreiben mit der Aufschrift: »Kräfte im Raume«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung des Herrn Prof. Dr. J. M. Eder, Director der k. k. Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie und Reproductionsverfahren in Wien: »Über das sichtbare und ultraviolette Emissions-Spectrum der Ammoniak-Oxygen-Flamme (Ammoniak-Spectrum)«.

Herr Dr. Eduard Mahler überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Der Kalender der Babylonier« (II. Mittheilung).

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Bergbohm, J., Entwurf einer neuen Integralrechnung auf Grund der Potential-, Logarithmal- und Numeralrechnung. Die rationalen algebraischen und die goniometrischen Integrale. Leipzig, 1892; 8°.

Fletcher, L., M. A., F. R. S., The Optical Indicatrix and the transmission of light in crystals. London, 1892; 8°.

Publicationen für internationale Erdmessung, astronomische Arbeiten des k. k. Gradmessungs-Bureau, ausgeführt unter Leitung des Hofrathes Theodor v. Oppolzer; nach dessen Tode herausgegeben von Prof. Dr. Edmund Weiss und Dr. Robert Schram. IV. Band. Längenmessungen. Wien, 1892; 4°.

Wilhelm Weber's Werke, herausgegeben von der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. I. Band: Akustik, Mechanik, Optik und Wärmelehre (mit dem Bildnisse Wilhelm Weber's und 13 Tafeln), besorgt durch Waldemar Voigt. — II. Band: Magnetismus (mit 10 Tafeln), besorgt durch Eduard Rietke. Berlin 1892; 8°.

XXIII. SITZUNG VOM 10. NOVEMBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VI—VII (Juni und Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung III der Sitzungsberichte vor.

Die Naturforschende Gesellschaft in Danzig ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres 150jährigen Stiftungsfestes am 2. und 3. Jänner 1893 ein.

Der Secretär berichtet, dass die wissenschaftliche Expedition S. M. Schiffes »Pola« von ihrer diesjährigen III. Forschungsreise im östlichen Mittelmeere zurückgekehrt und das Expeditionsschiff am 22. October, 7 Uhr früh im Centralhafen von Pola eingelaufen ist.

Ferner legt der Secretär eine Abhandlung von Prof. Dr. O. Tumlirz an der k. k. Universität in Czernowitz vor, betitelt: »Die Dichte der Erde, berechnet aus der Schwerebeschleunigung und der Abplattung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung des Herrn Ingenieurs Victor Schumann in Leipzig über eine neue ultraviolett empfindliche Platte und die Photographie der Lichtstrahlen kleinster Wellenlängen.

Herr stud. phil. Thaddäus Garbowski in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Materialien zu einer Lepido-

pterenfauna Galiziens, nebst systematischen und biologischen Beiträgen«.

Herr Dr. A. Kreidl, Assistent am physiologischen Institut der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Weitere Beiträge zur Physiologie des Ohrlabyrinthes« (I. Mittheilung).

XXIV. SITZUNG VOM 17. NOVEMBER 1892.

Der Secretär legt das erschienene Heft VII (Juli 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte, ferner das Heft IX (November 1892) des 13. Bandes der Monatshefte für Chemie vor.

Ferner legt der Secretär folgende eingesendete Abhandlungen vor:

1. »Gesetzmässiger Vorgang beim Factorenzerlegen eines Polynoms«, von Herrn k. und k. Hauptmann Josef Baschny, Lehrer an der Infanterie-Cadettenschule zu Karlstadt in Croatien.

2. »Luftelektricitätsmessungen im Luftballon«, von Dr. Josef Tuma, Assistent am physikal.-chemischen Institute der k. k. Universität in Wien.

Das w. M. Herr Prof. Emil Weyr in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über algebraische J^{n}_{n-1} auf Trägern vom Geschlechte Eins«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Emerich Selch: »Über das Diresorcin und die Einwirkung der Schwefelsäure auf dasselbe«.

Herr Dr. Jos. Finger, Professor an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine Abhandlung: »Über jenes Massenmoment eines materiellen Punktsystems, welches aus dem Trägheitsmomente und dem Deviationsmomente in Bezug auf irgend eine Axe resultirt«.

Über das Diresorcin und die Einwirkung von Schwefelsäure auf dasselbe

von

Emerich Selch.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Barth und Schreder[1] erklärten das von ihnen zuerst durch Schmelzen von Resorcin mit Ätznatron neben Phloroglucin als Nebenproduct erhaltene Diresorcin als symmetrisches Tetraoxydiphenyl auf Grund der Vorstellung, dass ebenso, wie durch Lockerung des metasymmetrischen Wasserstoffatomes im Resorcinmoleküle und Einschiebung eines Sauerstoffatomes an dieser Stelle Phloroglucin gebildet wird, so auch durch die Wegoxydation dieser Wasserstoffatome in zwei Resorcinmolekülen diese zum Diresorcin zusammentreten. Demnach würde die Constitution des Diresorcins der Formel entsprechen:

```
           CH
  (HO)C         C(OH)
    HC           CH
            C
            C
    HC           CH
  (HO)C         C(OH)
           CH
```

Später haben Herzig und Zeisel[2] durch die Darstellung eines Äthyldiresorcintetraäthers $C_{12}H_5(C_2H_5)(OC_2H_5)_4$ gezeigt,

---

[1] B. B. 12, 503.

[2] M. 1890, 413.

dass das Diresorcin sich bei der Äthylirung ähnlich dem Resorcin verhält, woraus man auf die Metastellung der beiden Hydroxyle wenigstens in einem der beiden Benzolkerne schliessen könnte, aber ein sicherer Beweis ist bisher weder für, noch gegen die obige Hypothese erbracht worden. Ein Weg, um in die Constitution des Diresorcins einzudringen, ist von Schultz[1] durch die Oxydation von Diphenyl zu Benzoësäure gezeigt worden. Gelänge es, nach analoger Reaction, Diresorcin oder dessen Derivate in Abkömmlinge einer Dioxybenzoësäure überzuführen, so würde hiedurch die Constitution des Diresorcins in einer jeden Zweifel ausschliessenden Weise erschlossen sein. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben nur bei der Oxydation des Tetraäthyläthers des Diresorcins ein geringes positives Resultat, während Diresorcin selbst, sowie dessen Tetracetylproduct sowohl bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wie mit Chromsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannten. Die Oxydation des Tetraäthyläthers wurde in der Weise vorgenommen, dass in die nahe zum Siedepunkte erhitzte Lösung des Äthers in Eisessig die berechnete Menge reiner Chromsäure, gleichfalls in Eisessig gelöst, in kleinen Partien eingetragen wurde. Es fand jedesmal stürmische Entwicklung von Kohlensäure statt, wobei sich die Lösung rein grün färbte, während die entweichenden Dämpfe deutlichen Aldehydgeruch zeigten. Nachdem alle Chromsäure eingetragen war, wurde die Lösung mit Wasser stark verdünnt und mit Äther behandelt. Nachdem aus dem ätherischen Auszuge durch wiederholtes Schütteln mit wenig Wasser der grösste Theil der gelösten Essigsäure entfernt worden war, wurde mit verdünnter Kalilösung geschüttelt, und diese nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wieder mit Äther behandelt. Nach dem Abdestilliren des Äthers hinterblieb eine stark nach Essigsäure riechende, schwach bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche nach Abdunsten der Essigsäure braune Krystallnadeln hinterliess. Diese wurden aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt, und die so erhaltenen noch schwach gefärbten Nadeln ergaben einen Schmelzpunkt von 97—98°.

---

[1] A. 174, 206.

Wegen der minimalen Ausbeute — sie betrug kaum 0·1% des angewendeten Äthers — musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Der gefundene Schmelzpunkt würde im Zusammenhange mit der Schwerlöslichkeit der Krystalle in Wasser und ihrer leichten Löslichkeit in Natriumcarbonat für eine Diäthoxybenzoësäure sprechen, in der $CO_2H:OH:OH =$ $= 1:2:4$. Rückschliessend auf die Constitution des Diresorcins würde sich daraus für einen der beiden Benzolkerne die Formel ergeben:

(OH)
C
HC CH
HC C(OH)
C

Die minimale Ausbeute und das einzige Kriterium des Schmelzpunktes machen aber einen solchen Schluss sehr unsicher. Die Versuche, unsymmetrisch constituirte Derivate des Diresorcins darzustellen und dadurch ein verschiedenes Verhalten der beiden Benzolkerne bei der Oxydation zu erzielen, blieben erfolglos. Weder die Äthylirung mit 1, 2 und 3 Molekülen Jodäthyl und Kali, noch die Einwirkung von Amylnitrit oder Salpetersäure ergab isolirbare Körper des gewünschten Charakters. Dagegen hatte die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diresorcin Erfolg, und zwar ergeben sich verschiedene Producte, je nachdem man Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze einwirken lässt.

Trägt man in Schwefelsäure, die auf 150—160° erhitzt ist, getrocknetes und feingepulvertes Diresorcin in kleinen Portionen unter stetem Umrühren ein, so löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, und beim Abkühlen erstarrt die Lösung, wenn man auf 6—7 Theile concentrirter Schwefelsäure einen Theil Diresorcin genommen hat, zu einem dicken Brei von schwarzgrau gefärbten, kleinen Krystallnadeln. Da ein Absaugen an der Pumpe nicht durchführbar war, wurden die Krystalle, um die überschüssige Schwefelsäure wegzuschaffen, auf Thonplatten gestrichen. Sie werden dadurch fast trocken gesaugt und sind dann in Wasser leicht löslich, was auf die noch anhaftende

Schwefelsäure zurückzuführen ist, da das reine Product in kaltem Wasser fast unlöslich ist. In die zum Kochen erhitzte Lösung der Krystalle in Wasser wird dann zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure Blei- oder Baryumcarbonat bis zur neutralen Reaction eingetragen. Das ausgeschiedene Sulfat wird an der Pumpe abgesaugt, und aus der klaren, heissen Lösung scheiden sich dann beim Abkühlen farblose seidenglänzende Nadeln aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen rein sind. Sie sind dann in kaltem Wasser und in Äther fast vollkommen unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen bis auf 300° verändern sie sich nicht, höher erhitzt verkohlen sie, ohne zu schmelzen oder zu sublimiren. Sie zeigen vollkommen neutrale Reaction, sind in Kali leicht löslich und werden daraus durch Säuren wieder unverändert ausgeschieden. Die Elementaranalyse im Bleichromatrohre mit vorgelegtem Bleisuperoxyd ergab folgende Zahlen:

I. 0·1951 *g* Substanz (bei 110° getrocknet) lieferten 0·3682 *g* CO_2 und 0·0546 *g* H_2O.

II. 0·3612 *g* Substanz lieferten 0·5949 *g* CO_2 und 0·0819 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_8SO_6$
	I.	II.	
C	51·47	51·31	51·43
H	3·11	2·88	2·86

Die Schwefelbestimmung, nach der Methode von Kolbe im Rohre mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat ausgeführt, ergab:

0·3376 *g* Substanz lieferten 0·2856 *g* $BaSO_4$ entsprechend 11·61% S statt 11·43.

Um die Anwesenheit der vier freien Hydroxyle zu erweisen, wurde ein Tetracetylproduct dargestellt. 3 *g* der Substanz wurden mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht, das Product in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu gleich der theoretischen.

Das Tetracetat bildet seidenglänzende Nadeln, die nur wenig grösser sind als die des nicht acetylirten Körpers, denen sie sonst täuschend ähnlich sind. Sie schmelzen bei 256° und zeigen die gleichen Lösungsverhältnisse wie jener. Zur Bestimmung der eingetretenen Acetylgruppen wurden 0·6189 *g* des Acetats mit 100 cm^3 Natronlauge, von der 1 cm^3 0·010529 *g* NaOH enthielt, im Silberkolben durch einige Stunden im Ölbade gekocht, und die Flüssigkeit hierauf mit Schwefelsäure, von der 1 cm^3 0·01829 *g* H_2SO_4 enthielt, entsprechend 0·01493 *g* NaOH, titrirt. Es wurden zur Neutralisation verbraucht 55·7 cm^3 Schwefelsäure entsprechend 0·8316 *g* NaOH. Zur Verseifung des Acetats wurden also verwendet: 0·2213 *g* NaOH entsprechend 38·44% C_2H_3O statt 38·39%. Ein Controlversuch mit dem nichtacetylirten Körper ergab bei Verwendung von 0·2069 *g* Substanz einen Verbrauch von 0·0002887 *g* NaOH, welche auf C_2H_3O umgerechnet 0·15% desselben ergeben würden.

Nach diesem Verhalten ist der durch Einwirkung heisser Schwefelsäure auf Diresorcin gebildete Körper wohl als ein Monosulfon des Diresorcins anzusprechen, von der Zusammensetzung $C_{12}H_4SO_2(OH)_4$.

Ein Versuch einer Reduction des Sulfons durch Jodwasserstoffsäure im Rohre ergab kein Resultat; das Sulfon wurde unverändert zurückerhalten.

Anders gestaltet sich die Einwirkung von Schwefelsäure auf das Diresorcin bei gewöhnlicher Temperatur. In vier Theile concentrirter Schwefelsäure wurde ein Theil Diresorcin unter stetem Umrühren in kleinen Partien eingetragen. Es löst sich darin unter schwacher Erwärmung mit hellgelber Farbe, und nach einigen Stunden erstarrt die ölige Flüssigkeit zu einem körnigen, eigelb gefärbten Krystallbrei. Nachdem durch Aufstreichen auf Thonplatten der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure entfernt war, wurde das Product in Wasser gelöst und in der Siedehitze mit Bleicarbonat versetzt, so lange eine herausgenommene Probe noch Schwefelsäurereaction zeigte. Hierauf wurde abgesaugt, und aus der hellbraun gefärbten Lösung krystallisiren nach eintägigem Stehen hellbraun gefärbte, zu kleinen Drusen vereinigte Prismen. Sie wurden von der

Mutterlauge getrennt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Entsprechend den Ergebnissen der Analyse sind sie wohl als ein neutrales Bleisalz einer Disulfonsäure des Diresorcins aufzufassen von der Zusammensetzung $C_{12}H_4(OH)_4(SO_3)_2Pb+4H_2O$. Sie sind in heissem Wasser leicht löslich, ein Theil aber bleibt immer ungelöst als hellbraunes Pulver zurück, das sich auch beim Eindampfen der Mutterlauge ausscheidet. Durch Zerlegen dieses Pulvers, das wohl ein basisches Bleisalz darstellen dürfte, mit Schwefelwasserstoff und abermaliges Behandeln des von Schwefelwasserstoff befreiten Filtrates mit Bleicarbonat können noch weitere Mengen des krystallisirten neutralen Bleisalzes erhalten werden. Dieses bleibt immer hellbraun gefärbt trotz mehrmaligen Umkrystallisirens. Auch Behandlung mit Thierkohle blieb erfolglos. Die im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle wurden der Analyse unterzogen:

I. 0·8493 *g* Substanz lieferten 0·6803 *g* CO_2 und 0·1889 *g* H_2O.
II. 0·5783 *g* Substanz lieferten 0·4624 *g* CO_2 und 0·1243 *g* H_2O.

In hundert Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_8O_4(SO_3)_2Pb+4H_2O$
C	21·85	21·81	22·02
H	2·47	2·39	2·45

Die Bleibestimmung durch Glühen des Salzes, Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure und Schwefelsäure ergab:

1·3175 *g* Substanz lieferten 0·6142 *g* $PbSO_4$ entsprechend 31·79% Pb statt 31·50%.

Die Schwefelbestimmung nach der Methode von Bunsen-Russel durch Glühen mit Quecksilberoxyd und Natriumcarbonat ergab:

3·1207 *g* Substanz lieferten 2·2677 *g* $BaSO_4$ entsprechend 9·98% S statt 9·79%.

Eine directe Bestimmung des Krystallwassers konnte nicht vorgenommen werden, da sich das Salz bei längerem Erhitzen auf 100—110° zersetzt. Es nimmt anfangs eine hellgelbe

Farbe an, die bei weiterem Erhitzen immer dunkler wird; schliesslich beschlagen sich die Wände des Tiegels mit einem violetten Anflug, wobei das Gewicht beständig abnimmt. Beim Glühen bleibt dann rein weisses Bleisulfat zurück. Dessgleichen blieben alle Versuche, die freie Sulfonsäure, sowie andere Salze derselben darzustellen, erfolglos. Jene verschmiert sich beim Eindampfen der wässerigen Lösung, diese sind in Wasser zu leicht löslich und scheiden sich erst beim völligen Eindampfen der wässerigen Lösung zum Theile amorph, zum Theile in stark gefärbten Krystallen aus, die einer weiteren Reinigung durch Umkrystallisiren, Behandlung mit Thierkohle etc. unzugänglich sind. Zum Theile werden sie auch nach kurzer Zeit basisch.

Um die freie Disulfonsäure darzustellen, wurde auch der Versuch gemacht, sie in Form ihres Tetracetylderivates abzuscheiden. Aber sowohl bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat am Rückflusskühler, wie mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre wurde nur eine intensiv violett gefärbte, amorphe Masse erhalten, die allen Versuchen, sie rein zu erhalten, widerstand. Das gleiche Product bildet sich bei der Behandlung von Tetracetyldiresorcin mit Schwefelsäure und scheint auch der von Herzig und Zeisel[1] angegebenen Reaction auf Diresorcin zu Grunde zu liegen.

[1] Monatshefte 1890, 422.

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. a.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

XXV. SITZUNG VOM 1. DECEMBER 1892.

Die American Philosophical Society in Philadelphia ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der Feier ihres 150jährigen Gründungsfestes in den Tagen vom 22. bis 26. März 1893 ein.

Herr Dr. V. Hilber in Graz übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Fauna der Pereiraïa-Schichten von Bartelmae in Unter-Krain«.

Herr Gejza v. Bukowski übersendet eine vorläufige Notiz über die Molluskenfauna der levantinischen Bildungen der Insel Rhodus.

Der Secretär legt eine Abhandlung von Dr. Gustav Jäger, Privatdocent an der k. k. Universität in Wien, betitelt: »Über die Temperaturfunction der Zustandsgleichung der Gase«, vor.

Ferner legt der Secretär ein von dem k. k. Bezirkshauptmann i. R. Herrn Emanuel Puchberger in Wien behufs Wahrung der Priorität eingesendetes versiegeltes Manuscript vor, mit der Aufschrift: »Lösung eines mathematischen Problems«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss berichtet über die Kometenentdeckungen der letzten Zeit, und zwar über jene, welche Holmes am 6. November und über jene, welche Brooks am 20. November l. J. gelang.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Mittheilung der Herren Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta

in Wien über einige neue Linien im brechbarsten, ultravioletten Emissionsspectrum des metallischen Calciums.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Le Prince Albert Ier, Prince de Monaco, Résultats de Campagnes Scientifiques accomplies sur Son Yacht »l'Hirondelle«. Fascicule II. Contribution à l'étude des Spongiaires de l'Atlantique Nord par E. Topsent. (Avec onze Planches.) Publiés sous Sa direction avec le concours de M. Le Baron Jules de Guerne, Chargé des Travaux zoologiques à bord. Imprimerie de Monaco, 1892; 4°.

Adamkiewicz A., Untersuchungen über den Krebs und das Princip seiner Behandlung. (Experimentell und klinisch.) (Mit 8 Tafeln.) Wien, 1893; 8°.

Festschrift für die Mitglieder der XXVI. Wanderversammlung ungarischer Ärzte und Naturforscher: Beiträge zu einer Monographie der königl. freien Stadt Kronstadt. Herausgegeben auf Kosten der Festgemeinde. Kronstadt, 1892; 8°.

Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen

von

H. Kronberg.

Angeregt durch die Untersuchungen von v. Babo und Wüllner über die Dampftension von Lösungen habe ich eine neue Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen aufgefunden, welche an Vielseitigkeit der Anwendbarkeit und Einfachheit der Ausführung die kryoskopische Methode weit hinter sich lässt. Die Methode stützt sich auf allgemeine Betrachtungen über die Eigenschaften der Oberfläche von Flüssigkeiten, deren Moleküle mit einem geringen Procentsatz von Molekülen anderer Art untermischt sind. Die oberste Schicht von Molekülen in einer solchen Flüssigkeit muss, wenn man sie genau in einer horizontalen Ebene neben einander placirt annimmt, denselben Procentsatz von Molekülen beiderlei Art wie die gesammte Flüssigkeit aufweisen, so dass bei differenten Eigenschaften der beiderlei Moleküle die oberflächliche Molekülschicht einen Maasstab für die ganze Mischung bildet.

Sind nun in einer Flüssigkeit verdampfbare (flüchtige) und nicht flüchtige Stoffe, beziehungsweise Moleküle in einem bestimmten Procentsatz gemischt vorhanden, so liegen an der Oberfläche, wie oben entwickelt, die flüchtigen und nichtflüchtigen Moleküle in genau demselben Procentsatz in einer Horizontalebene nebeneinander, es ist also nur einer dem Procentsatz entsprechenden Menge flüchtiger Moleküle im gegebenen Momente die Gelegenheit zur Verdunstung gegeben, während der Procentsatz nichtflüchtiger Moleküle träge zwischen den flüchtigen Molekülen an der Oberfläche ruht.

Vergleicht man nun mehrere Flüssigkeiten, in welchen je zwei Stoffe, ein flüchtiger und ein nichtflüchtiger, in äquimolecularem Verhältnisse gemischt sind, so ergibt sich, dass alle diese Mischflüssigkeiten in der oberflächlichen Molecularschicht (bei sonst gleichen Verhältnissen, besonders gleichem Quadratinhalt der Oberflächen) denselben Procentsatz der Anzahl von Molekülen der beiderlei Art aufweisen müssen.

Sind die flüchtigen Moleküle in allen zum Vergleich stehenden Fällen gleicher Art, so folgt für diesen besonderen Fall, dass die Gelegenheit zur Verflüchtigung an allen diesen Oberflächen gleich gross sein muss, da bei ihnen ein gleich grosser Procentsatz gleicher flüchtiger Moleküle an der Oberfläche liegt.

Es müssen also z. B. äquimoleculare Lösungen von festen Stoffen in flüchtigen Flüssigkeiten, wie Lösungen von Salzen oder Alkalien in Wasser, oder Alkohol, Lösungen organischer Körper in Wasser, beziehungsweise Alkohol, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Äther u. s. w., Lösungen von Säurehydraten schwer-, beziehungsweise nichtflüchtiger Säuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, in Wasser ceteris paribus gleiches Verdunstungsvermögen zeigen, mag man die Verdunstung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure, Chlorzink, Ätzkalk oder Chlorcalcium, beziehungsweise anderen Absorptionsmitteln oder unter Ausschluss aller störenden Einflüsse selbst an freier Luft vor sich gehen lassen.

(Bei anderen der genannten Lösungsmittel sind für den Exsiccator zweckmässig andere Absorptionsmittel auszuwählen z. B. für Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff.)

Es müssen also, um ein weiteres Beispiel zu geben, zwei organische Verbindungen, in äquimolecularen Mengen in Aceton oder Chloroform zur Lösung gebracht, gleiche Gewichtsverluste der Lösungen ergeben, wenn man letztere unter genau denselben Bedingungen der Verdunstung, z. B. bei gewöhnlicher Temperatur, überlässt und genau nach gleicher Zeitdauer der Verdunstung, z. B. 24 Stunden, wieder wägt. Als Zeitdauer wird dabei die Zeit angenommen, während welcher das Verdunstungsgefäss nicht bedeckt gewesen ist, während es vorher

und nachher durch sorgfältig aufgeschliffene Deckgläser gegen jede Verdunstung geschützt gehalten wird, so dass auch die Zeit, welche zu den Wägungen erforderlich ist, ausser Betracht fallen kann.

Um nun die Moleculargrösse aus dem Verdunstungsvermögen zu bestimmen, bedarf es eines vergleichenden Versuchs mit einer Verbindung von schon anderweit bekanntem Moleculargewicht unter Benutzung desselben Lösungsmittels. Um z. B. die Moleculargrösse einer beliebigen neu dargestellten nicht- oder schwerflüchtigen organischen Verbindung festzustellen, löst man dieselbe in geringem Procentsatz in einem geeigneten Lösungsmittel, je nach Umständen Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigäther, Anilin, Toluol, und stellt eine zweite annähernd gleichprocentige Lösung mit demselben Lösungsmittel und einer geeigneten nicht- oder schwerflüchtigen organischen Verbindung von genau bekannter Moleculargrösse, z. B. je nach den Umständen (d. h. besonders den Löslichkeitsverhältnissen beider zu vergleichender Verbindungen) Resorcin, Chinon, Carbazol, Alizarin, Dinitrotoluol, Amidoazobenzol, Harnstoff, Anthracen, Benzanilid, Azobenzol, Hippursäure, Acetophenon, Sulfonal, Antipyrin, Anthrachinon, Hydrochinon, α- und β-Naphtol, α- und β-Naphtylamin, Paratoluidin, *m*- und *p*-Phenylendiamin, Phtalsäure-Anhydrid, Salicylsäure, *p*-Toluidin, her und stellt die Verdunstungsverluste beider Lösungen in Krystallisirschalen von genau gleichem Horizontalschnitts-Inhalt in gleicher Zeit und unter sonst gleichen Bedingungen fest.

Diese Verdunstungsverluste rechnet man auf reine flüchtige Flüssigkeit (100%) um und zieht je beide Werthe von einander ab, um die Verminderungen der Verdunstungsverluste zu erhalten. Diese beiden Verminderungen bei beiden Lösungen verhalten sich umgekehrt wie die Moleculargrössen der gelösten nicht flüchtigen Verbindungen, wonach man, da die eine der Moleculargrössen anderweit bekannt ist, die andere berechnen kann.

Die neue Methode zeichnet sich besonders dadurch aus, dass man ihre Genauigkeit durch Verlängerung der Verdunstungsdauer beliebig steigern kann, während die Genauig-

keit der kryoskopischen Methode im Wesentlichen einer Steigerung kaum fähig ist, wenn man von der selbstverständlichen Anwendung feinster Thermometer absieht. Ferner ist die Methode nicht wie die kryoskopische durch bequem liegende Erstarrungstemperaturen beschränkt, vielmehr bei der Mannigfaltigkeit der Lösungsmittel und Vergleichskörper viel allgemeiner anwendbar.

Die Grundlagen der vorliegenden neuen Methode zur Feststellung der Moleculargrösse stehen im Einklang zu Untersuchungen, welche neuerdings P. Lesage (Compt. rend. 1892, p. 473) angestellt hat, aus welchen sich speciell für zwei Alkalisalze: Chlorkalium und Chlornatrium ergab, dass die Verdampfungs-Geschwindigkeit der Lösungen bei gleicher Concentration für Chlorkalium grösser ist, als für Chlornatrium (mit kleinerem Moleculargewicht) und bei beiden Lösungen geringer als bei reinem Wasser. Eine einfache Betrachtung über die Relation zwischen Verdunstungs-Vermögen und Verdampfungs-Geschwindigkeit ergibt das von Lesage beobachtete Verhalten der Salzlösungen als nothwendige Folge der eingangs dargelegten Anschauungen.

XXVI. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1892.

Herr Geheimrath Prof. Dr. Albert von Koelliker in Würzburg dankt für seine Wahl zum ausländischen Ehrenmitgliede der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe.

Das c. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens in Graz übersendet eine Abhandlung: »Über einen algebraischen Satz«.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. C. Claus überreicht die Fortsetzung des von ihm herausgegebenen Werkes: »Arbeiten aus dem zoologischen Institute der k. k. Universität in Wien und der zoologischen Station in Triest«. Bd. X, Heft II. 1892.

Ferner überreicht Herr Hofrath Claus eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Anatomie der Pontelliden und das Gestaltungsgesetz der männlichen Greifantenne«.

XXVII. SITZUNG VOM 15. DECEMBER 1892.

Der Secretär legt den 59. Band (Jahrgang 1892) der Denkschriften und die aus demselben veranstaltete Collectiv-Ausgabe der Berichte der Commission für Erforschung des östlichen Mittelmeeres (Erste Reise), ferner das erschienene Heft VIII (October 1892) des 101. Bandes der Abtheilung II. a. der Sitzungsberichte vor.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. E. Mach in Prag übersendet eine Abhandlung: »Zur Geschichte und Kritik des Carnot'schen Wärmegesetzes«.

Ferner übersendet Prof. Mach eine vorläufige Mittheilung des Herrn Med. Cand. W. Pascheles: »Über ein elektrisches Mass der Circulation und Resorption in der menschlichen Haut«.

Das w. M. Herr Prof. J. Wiesner überreicht eine von A. Zoebl und C. Mikosch in Brünn ausgeführte Arbeit, betitelt: »Die Function der Grannen der Gerstenähre«.

Das w. M. Herr Prof. E. Weyr überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über Vervollständigung von Involutionen auf Trägern vom Geschlechte Eins und über Steiner'sche Polygone« (II. Mittheilung).

Das w. M. Herr Hofrath Director J. Hann überreicht eine Abhandlung von Prof. Karl Kolbenheyer unter dem Titel: »Untersuchungen über die Veränderlichkeit der Tagestemperatur«.

Das w. M. Herr Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. C. Pomeranz: »Über das Bergapten« II.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Director Dr. J. M. Eder in Wien: »Über die Verwendbarkeit der Funkenspectren verschiedener Metalle zur Bestimmung der Wellenlänge im Ultravioletten, mit Bezug auf das Spectrum des Sonnenlichtes, Drummond'schen, Magnesium- und elektrischen Bogenlichtes«.

Der Vorsitzende Herr Hofrath Prof. J. Stefan überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über das Gleichgewicht der Elektricität auf einer Scheibe und einem Ellipsoide«.

Herr J. Liznar, Adjunct der k. k. Centralanstalt für Meteorologie und Erdmagnetismus, überreicht einen IV. vorläufigen Bericht über: »Eine neue magnetische Aufnahme Österreichs«.

Herr Dr. H. Strache, Privatdocent an der k. k. technischen Hochschule in Wien, überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn S. Iritzer ausgeführte Arbeit: »Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung«.

Herr Dr. Josef Schaffer, Privatdocent und Assistent am histologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine Arbeit, betitelt: »Beiträge zur Histologie und Histogenese der quergestreiften Muskelfasern des Menschen und einiger Wirbelthiere«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Otto Herman, J. S. v. Petényi, der Begründer der wissenschaftlichen Ornithologie in Ungarn 1799—1855. Ein Lebensbild. Schriften des ungarischen wissenschaftlichen Comités für den II. internationalen ornithologischen Congress. (Mit Titelbild.) Budapest, 1891; 4°.

Weinek J., Astronomische Beobachtungen an der k. k. Sternwarte zu Prag in den Jahren 1888—1891, nebst Zeichnungen und Studien des Mondes. Appendix zu den Jahrgängen 49—52. Prag 1893; 4°.

Über das Bergapten

(II. Mittheilung)

von

Dr. C. Pomeranz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben in Wien.

In meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften vom 15. Juli 1891) habe ich gezeigt, dass das Bergapten ein Phloroglucinderivat ist, welchem die Formel $C_{12}H_8O_4$ zukommt, und mit Rücksicht auf sein Verhalten gegen verschiedene Agentien wie auf die aus ihm dargestellten Derivate, die Ansicht ausgesprochen, dass es der Methyläther eines Oxycumarin-Cumarons ist, dessen Constitution durch eine der drei folgenden Structurformeln ausgedrückt werden kann.

```
           CH3                        CH3                     CH3
            O                          O                       O
CH——   /\   CH = CH          H   /\   CH=CH         H   /\   ——CH
||    |  |      |                |  |    |              |  |   ||
CH—O   \/   O—— CO ;          O   \/   O — CO         O   \/   O—CH
            H                 /                       /
                           CH===CH                  CO    CH
                                                      \\  /
                                                       CH
```

Ich habe mich bemüht, weitere Beweise für diese Ansicht zu erbringen, und will nun im Nachstehenden die bisherigen Resultate meiner diesbezüglichen Untersuchungen mittheilen.

Die aus dem Cumarin und den Methyläthern der Oxycumarine durch Einwirkung von Jodmethyl und Ätzkali

entstehenden Methyl-Cumarinsäuren liefern bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung die entsprechenden Methoxybenzaldehyde und Benzoesäuren. Ich suchte daher, von der Methylbergaptensäure

$$(C_9H_6O_2)\left\langle \begin{array}{l} CH{=}CH{-}COOH \\ O-CH_3 \end{array} \right.$$

ausgehend, auf demselben Wege zu analogen Derivaten zu gelangen, ohne jedoch das gewünschte Ziel zu erreichen. Das Oxydationsproduct stellte nämlich ein dunkles, zähes Harz dar, aus dem zwar durch Petroleumäther eine geringe Quantität einer krystallinischen Substanz extrahirt werden konnte, die sich aber bei näherer Untersuchung als unveränderte Methylbergaptensäure erwies [S. P. 136° C. C. 62·67, H. 4·82].

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen gelang es mir schliesslich, den Abbau des Bergaptenmoleküls in der gewünschten Weise zu bewerkstelligen, indem ich eine Nitrogruppe in das Bergaptenmolekül einführte und das Nitrobergapten der Oxydation unterwarf.

Nitrobergapten.

2 *g* Bergapten wurden mit Eisessig zu einem dünnen Brei verrieben und hierauf in 50 cm^3 Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·41, welche durch ein Gemisch von Schnee und Kochsalz abgekühlt war, eingetragen. Das Bergapten löste sich nach einiger Zeit auf und es entwickelten sich nur geringe Mengen rother Dämpfe. Nach 20 Minuten wurde das Gemisch in 2 *l* eiskalten Wassers gegossen und das ausgeschiedene Reactionsproduct über Glaswolle filtrirt, gewaschen, bei Zimmertemperatur getrocknet und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Ausbeute an Nitrobergapten ist nahezu die theoretische. Das Nitrobergapten stellt hellgelbe, glänzende, prismatische Nadeln dar, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther noch schwerer löslich sind, als das Bergapten. Kochender Eisessig nimmt es leicht auf und ist das geeignetste Lösungsmittel zum Umkrystallisiren desselben. Im Capillarröhrchen erhitzt, bräunt es sich bei 230° C. und schmilzt bei 256° C. unter Zersetzung. Kalilauge

löst den Körper erst beim Erwärmen mit rothbrauner Farbe auf. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgendes Resultat:

1. 0·1454 *g* Substanz lieferten 0·2904 *g* CO_2 und 0·0401 *g* Wasser.

2. 0·2074 *g* Substanz lieferten 0·4164 *g* CO_2 und 0·0517 *g* Wasser.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_7(NO_2)O_4$
	I	II	
C	54·47	54·75	55·17
H	3·06	2·77	2·68

Oxydation des Nitrobergaptens.

Als Oxydationsmittel verwendete ich Salpetersäure von verschiedenen Concentrationen, auch wurden die Temperaturen, bei denen die Operation ausgeführt wurde, variirt. Die günstigsten Resultate erhielt ich auf folgende Weise. Das Nitrobergapten wurde mit etwas Eisessig verrieben in die 20fache Gewichtsmenge Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·48 eingetragen und eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hierauf wurde das Reactionsgemisch, welches sich unterdessen dunkelbraun gefärbt hatte, in die 10fache Gewichtsmenge eiskalten Wassers gegossen, der ausgeschiedene gelbe Körper filtrirt, gewaschen und aus Eisessig in drei Fractionen zerlegt. Die erste Fraction war unverändertes Nitrobergapten. Die zweite stellte hellgelbe prismatische Nadeln dar, die in heissem Wasser schwer, in Alkalicarbonaten unter Entwicklung von CO_2 leicht löslich waren. Diese Verbindung schmilzt bei 200° unter Gasentwicklung. Das entweichende Gas ist, wie ich mich durch Erhitzen einer grösseren Quantität dieses Körpers überzeugte, ein Gemenge von CO_2 und Stickstoffoxyden.

Die Analyse der Substanz ergab:

0·1747 *g* Substanz lieferten 0·3025 *g* CO_2 und 0·463 *g* Wasser.
0·2152 *g* Substanz lieferten 12·5 cm^3 N bei 20·5° C. und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)O_5$
C	47·22	47·43
H	2·94	2·76
N	6·27	5·53

Dieser Körper ist somit eine Säure, die zum Nitrobergapten $C_{12}H_7(NO_2)O_4$ in derselben Beziehung steht, wie die Salicylsäure zum Cumarin; er ist also eine Nitromethoxycumaroncarbonsäure, dessen Structur durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt werden kann.

```
        CH3                      CH3                      CH3
        O                        O                        O
CH——— /\ COOH          NO2 /\ ——— CH           NO2 /\ COOH
||    |  |                 |  |    |               |  |
CH—O \/ OH              HO \/ O—CH              O  \/ OH
        NO2                     COOH             /    
                                             CH // CH
```

Die dritte Fraction bestand aus kleinen gelbrothen Kryställchen, die sich nur schwer in heissem Wasser, leicht dagegen in Kalilauge lösen. Beim Erhitzen färbt sich der Körper um 200° herum dunkelbraun und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Die Analyse dieses Körpers lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1414*g* Substanz lieferten 0·2626 CO_2 und 0·0350*g* Wasser.

II. 0·2227*g* Substanz lieferten 0·4106*g* CO_2 und 0·0628*g* Wasser.

III. 0·2198*g* Substanz lieferten 12·5 cm^3 N bei 18·5° C. und 748 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen

	Gefunden I	Gefunden II	Berechnet für $C_{10}H_7(NO_2)O_4$
C	50·64	50·28	50·63
H	2·75	3·13	2·95
N	—	6·43	5·90

Diese letztere Verbindung enthält um 1 Atom Sauerstoff weniger im Molekül als die Nitromethoxycumaroncarbonsäure, und ist somit der dieser Säure entsprechende Aldehyd.

Kocht man Bergapten mit verdünnter Salpetersäure bis zur vollständigen Auflösung, so entsteht als Hauptproduct Oxalsäure neben einer geringen Menge des oben beschriebenen Nitroaldehyds.

Ich glaube durch die hier angeführten Thatsachen im Vereine mit den in der ersten Abhandlung mitgetheilten, den Cumarincharakter des Bergaptens genügend bewiesen zu haben, und will nun darangehen, die relative Stellung des letzten am Benzolkern des Bergaptenmoleküls noch vorhandenen Wasserstoffatoms zu ermitteln.

Über die Oxydation der Säurehydrazide durch Fehling'sche Lösung

von

Dr. **H. Strache** und **S. Iritzer.**

In letzter Zeit erschienen in rascher Folge drei Abhandlungen, betitelt: »Zur Kenntniss der Säurehydrazide«, von J. Tafel,[1] Gattermann, Johnson und Hölzle,[2] und Bölsing und Tafel,[3] welche über die Oxydation der Säurehydrazide mittelst Kupferacetat einerseits, mittelst ammoniakalischer Kupferlösung anderseits berichten. Die genannten Forscher gelangten auf beiden Wegen zu den gleichen Oxydationsproducten, nämlich zu den entsprechenden Säurederivaten des Diphenylhydrazins.

Der Eine von uns[4] gründete auf das verschiedene Verhalten des Phenylhydrazins und seiner Salze einerseits und der Hydrazone der Aldehyde und Ketone anderseits, gegen kochende Fehling'sche Lösung eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Carbonylsauerstoffes. Erstere spalten hiebei ihren Stickstoff quantitativ ab, letztere werden nicht angegriffen. Bei der Einwirkung des Gemisches von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron war jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass nicht nur Carbonyl-, sondern auch Carboxylgruppen in Reaction treten und Säurehydrazide

---

[1] B. B. XXV. 413.
[2] B. B. XXV. 1075.
[3] B. B. XXV. 1551.
[4] Strache, M. f. Ch. XII. 524 und XIII. 299.

entstehen; die leichte Bildungsweise der Hydrazide aus freier Säure und Phenylhydrazin liess eine solche Reaction als denkbar erscheinen. So entsteht Acetylphenylhydrazin zum Theil schon beim Eindampfen einer Lösung von Phenylhydrazin in Essigsäure, und Henriques[1] hat nachgewiesen, dass sich Phtalylhydrazin schon beim Kochen der wässrigen Lösung von Phtalsäure und salzsaurem Phenylhydrazin bilde.

Es wurde von vornherein angenommen, dass die Säurehydrazide durch siedende Fehling'sche Lösung in gleicher Weise wie die Salze des Phenylhydrazins unter Abgabe des gesammten im Phenylhydrazinreste enthaltenen Stickstoffes zerlegt werden, daher ihre Anwesenheit bei der Bestimmung des Carbonylsauerstoffs nicht hinderlich sein könne. Die oben erwähnten Arbeiten, namentlich jene von Gattermann, Johnson und Hölzle, welche ammoniakalische Kupferlösung verwenden und dabei ein stickstoffhältiges Reactionsproduct erhalten, haben uns jedoch veranlasst, das Verhalten der Säurehydrazide gegen siedende Fehling'sche Lösung bezüglich der Stickstoffabspaltung experimentell zu prüfen. Wie aus dem Nachstehenden ersichtlich, verläuft dieselbe der Voraussetzung entsprechend quantitativ.

Die von den genannten Forschern hergestellten stickstoffhältigen Oxydationsproducte (Diphenylhydrazinderivate) werden, soweit aus den diesbezüglichen Angaben ersichtlich ist, von Fehling'scher Lösung nicht weiter angegriffen. Daraus ist zu schliessen, dass die Fehling'sche Lösung nicht einfach kräftiger oxydirend wirkt, als ammoniakalische Kupferlösung, sondern in ganz anderem Sinne. Offenbar tritt zunächst Verseifung des Säurederivates, dann erst Oxydation des Phenylhydrazins ein, während ammoniakalische Lösung die Verseifung nicht zu bewirken vermag, sondern sofort oxydirt.

Bevor wir die Resultate unserer Versuche wiedergeben, wollen wir noch auf die Bedeutung aufmerksam machen, welche dieselben für

die Analyse der Säurehydrazide

haben.

---

[1] B. B. XXI. 1618.

Die Phenylhydrazinderivate der Säuren dienen uns schon heute durch ihre angenehmen Eigenschaften, namentlich ihre Krystallisationsfähigkeit, und vermöge ihrer bequemen Darstellungsweise (in den meisten Fällen genügt das Erhitzen der freien Säure mit einem geringen Überschuss von freiem Phenylhydrazin und Umkrystallisiren des Productes der Einwirkung) als Mittel zur Untersuchung und Charakterisirung der Säuren sowie zur Isolirung derselben. Ihre Anwendbarkeit wird noch erhöht werden, wenn man die verhältnissmässig umständlicheren Methoden zur Bestimmung ihres Stickstoffgehaltes auf elementar-analytischem Wege durch die erwähnte Zersetzung mittelst siedender Fehling'scher Lösung ersetzt, da die Operation nur wenige Minuten in Anspruch nimmt. Besonders dann wird diese Methode von Vortheil sein, wenn es sich darum handelt, rasch einen Überblick über die Zusammensetzung eines Gemisches von Hydraziden zu gewinnen. Endlich kann damit auch die Frage, ob eine Substanz ein Hydrazid oder ein Hydrazon sei, rasch beantwortet werden, da der Stickstoff der Hydrazone durch Fehling'sche Lösung nicht abgespalten wird.

Wir haben die Zersetzungen in demselben Apparate vorgenommen, den der Eine von uns für die Bestimmung des Carbonylsauerstoffs beschrieben hat. Die Substanz wird, wenn möglich, in Wasser oder Alkohol gelöst und nach dem Vertreiben der Luft aus dem Apparate durch den Trichter einfliessen gelassen. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen tritt manchmal der Übelstand ein, dass der Alkohol im Trichterrohr zu sieden beginnt, letzteres mit Dampf anfüllt und ein weiteres Einfliessen der Lösung erschwert. In diesem Falle ist es von Vortheil, auf den Kugeltrichter einen Kautschukstopfen mit Glasrohr, Schlauch und Quetschhahn aufzusetzen und durch Einblasen von Luft und Schliessen des Quetschhahnes die Lösung unter erhöhten Druck zu bringen, wonach das Einfliessen glatt von statten geht. Bei Hydraziden, welche in Wasser und Alkohol unlöslich oder schwer löslich sind, ersetzt man den Hahntrichter durch ein in das Loch des Stopfens von unten eingestecktes, gebogenes Glaslöffelchen, welches die gewogene Substanz enthält. Durch Eindrücken eines Glasstabes von oben kann dann dasselbe in die siedende Lösung

geworfen werden, wobei die Zersetzung ebenfalls sofort beginnt und bald beendigt ist.

Handelt es sich bloss um die Analyse eines Säurehydrazides, so kann man dasselbe auch durch mehrstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure verseifen, auf 100 cm^3 verdünnen, die eventuell ausgeschiedene Säure durch ein trockenes Filter abfiltriren und 50 cm^3 des Filtrates in den Apparat bringen. Zur Unterscheidung der Säurehydrazide von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone ist dieses Verfahren jedoch nicht anwendbar, da diese ebenfalls durch Salzsäure spaltbar sind.

Unter nachstehend aufgeführten Bestimmungen haben wir das Stearinsäurehydrazid in dieser Art behandelt; da bei directer Einführung in die Fehling'sche Lösung das gebildete stearinsaure Kali durch starkes Schäumen jede genauere Bestimmung unmöglich macht. Im Übrigen wird ein vorhergehendes Verseifen nur dann Vortheile gewähren, wenn die freie Säure im Wasser, respective Salzsäure unlöslich ist, so dass dieselbe hiebei wiedergewonnen werden kann, was bei der Analyse kostbarer Substanzen nicht zu verachten sein wird.

In der nachstehenden Tabelle bedeutet s das Gewicht der verwendeten Substanz, V das bei t^0 und B_0 Barometerstand abgelesene Volumen; daneben sind die gefundenen und berechneten Percente Stickstoff angeführt.

Die Resultate liegen meist um einige Zehntelprocente zu hoch; bei der Oxalestersäure wird die grosse Differenz von mehr als 1% auf eine Unreinheit der Substanz (Gehalt an Oxalyldiphenylhydrazid) zurückzuführen sein.

Hydrazide der	Formel	s	V	t	B_0	% N	
						gefunden	berechnet
Ameisensäure	$H-CO$ $\vert$ $NH-NH.C_6H_5$	0·1494	32·4	21·6	740	21·2	20·6
		0·2003	42·8	20·4	739	21·1	
Essigsäure	CH_3-CO $\vert$ $NH-NH.C_6H_5$	0·2502	47·2	22·0	746	18·6	18·6
		0·2455	45·3	22·0	746	18·3	

Hydrazide der	Formel	s	V	t	B_0	% N gefunden	% N berechnet
Stearinsäure	$C_{17}H_{35}-CO$ | $NH-NH.C_6H_5$	0·5588	18·0[1]	16·0	753	6.8	7·5
Benzoësäure	C_6H_5-CO | $NH-NH.C_6H_5$	0·1274 0·4316 0·3485	17·1 60·2 46·0	22·0 21·6 20·4	747 740 739	13·3 13·6 13·0	13·2
Carbaminsäure	$CO-NH_2$ | $NH-NH.C_6H_5$	0·3125 0·3106	58·8 57·4	18·4 19·6	747 751	19·2 18·8	18·6
Oxalestersäure	$COO.C_2H_5$ | $CO-NH.-NH.C_6H_5$	0·2185 0·2284 0·2789	32 7 34·2 41·6	22·0 21·0 21·6	747 747 740	14·7 14·9 14·6	13·5
Bernsteinsäure	$CH_2-CO\ NH-NH.C_6H_5$ | $CH_2-CO-NH-NH.C_6H_5$	0·1401 0·2003 0·1652	28·0 36 4 33 0	22·0 22.0 22·6	747 747 747	19·5 19·3 19·4	18·8
Phtalsäure	$C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CO\\CO\end{smallmatrix}\rangle N.NH.CH_{65}$	0·2390 0·2066	28·8 25·5	20·4 20·6	739 742	11·9 12·2	11·8

Das

Stearinsäurehydrazid

haben wir aus Stearinsäure und einem Überschuss von freiem Phenylhydrazin durch Erhitzen bis zum beginnenden Sieden erhalten. Die Reaction verläuft ziemlich stürmisch unter Aufschäumen und Entweichen von H_2O. Beim darauffolgenden Erkalten erstarrt die Masse und wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten.

In reinem Zustande bildet es weisse, sonst rosenroth gefärbte, glänzende, fettige Krystallblätter, welche sich leicht

[1] Da nur $50\,cm^3$ von $100\,cm^3$ verwendet wurden, mit 2 zu multipliciren.

in heissem, schwer in kaltem Alkohol lösen, ebenso in Benzol. Äther löst sie wenig, Chloroform leicht. In Wasser ist die Substanz nahezu unlöslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 105—107° C. (uncorrigirt).

Auch höhere homologe Hydrazinderivate werden durch kochende Fehling'sche Lösung in gleicher Weise zerlegt; so erhielten wir bei Zersetzung des Benzoyl-*o*-Tolyl- und des Benzoyl-*p*-Tolylhydrazins die folgenden Zahlen:

Hydrazide	Formel	*s*	*V*	*t*	B_0	% N gefunden	% N berechnet
Benzoyl-*o*-Tolyl-hydrazin	C_6H_5CO / $NH.NH.C_6H_4.CH_3$	0·1202	15·2	21·0	747	12·5	12·4
		0·1640	20·0	21·0	747	12·2	
Benzoyl-*p*-Tolyl-hydrazin	$C_6H_5.CO$ | $NH.NH.C_6H_4.CH_3$	0·1292	15·8	20·0	746	12·2	12·4
		0·1306	16·1	21·0	747	12·3	
		0·1447	17·2	21·0	747	11·9	

Die Herren Prof. Dr. Gattermann und Dr. J. Tafel hatten die grosse Liebenswürdigkeit, uns einige Proben der für ihre Versuche verwendeten Säurehydrazide zu überlassen. Wir sagen ihnen an dieser Stelle unseren besten Dank hiefür.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. I. UND II. HEFT.

JAHRGANG 1892. — JÄNNER UND FEBRUAR.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 6 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1892.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 1. und 2. Heftes Jänner und Februar 1892 des CI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 80 kr. = 1 RMk. 60 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. III. HEFT.

JAHRGANG 1892. — MÄRZ.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 4 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1892.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 3. Heftes März 1892 des CI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 50 kr. = 3 RMk.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. IV. UND V. HEFT.

JAHRGANG 1892. — APRIL UND MAI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.



WIEN, 1892.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 4. und 5. Heftes April und Mai 1892 des CI. Bandes, Abtheilung II. b der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: — fl. 80 kr. = 1 RMk. 60 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VI. UND VII. HEFT.

JAHRGANG 1892. — JUNI UND JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 5 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1892.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 6. und 7. Heftes Juni und Juli 1892 des CI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 20 kr. = 2 RMk. 40 Pfg.

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CI. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1892. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 3 TEXTFIGUREN.)



WIEN, 1892.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI F. TEMPSKY,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1892 des CI. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Preis des ganzen Heftes: 80 kr. = 1 RMk. 60 Pfg.

